

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Comunicazioni pervenute all'Accademia prima del 1° luglio 1906.

Fisica. — *La scarica oscillatoria nei fili di ferro.* Nota del Corrispondente A. BATTELLI e del dott. L. MAGRI.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Matematica. — *Sur les fonctions dérivées.* Nota di HENRI LEBESGUE, presentata dal Socio C. SEGRE.

Dans une Note récente ⁽¹⁾ M. Beppo Levi fait de nombreuses objections aux raisonnements des pages 121 à 124 de mes *Leçons sur l'intégration*. Pour répondre à ces critiques il me suffira de rétablir quelques raisonnements intermédiaires, que j'avais cru pouvoir omettre, et de réparer une grosse erreur que j'avais commise à la rédaction en croyant simplifier la démonstration que j'avais donnée dans mon cours du Collège de France; erreur qui m'a été signalée depuis longtemps.

Si l'on remarque qu'à la place de ceux de mes raisonnements qu'il trouve fautifs M. Beppo Levi en emploie d'autres fort analogues, on se rendra compte que ses critiques visent plus la forme que le fond. Je pourrais me contenter de cette constatation, cependant, comme il a cru devoir, pour les démontrer, modifier mes deux principaux énoncés, ce qui diminue le champ de leurs applications, je vais reprendre la question. Je citerai entre guillemets les raisonnements de mon livre.

⁽¹⁾ *Ricerche sulle funzioni derivate*, ces Rendiconti, 1° sem. 1906.

Je vais démontrer que les nombres dérivés d'une fonction continue d'une seule variable réelle sont mesurables et étudier leurs intégrales. « Considérons pour cela une suite de fonctions $u_1, u_2 \dots$, et les fonctions \bar{u}, \underline{u} égales, pour chaque valeur de x , à la plus grande et à la plus petite des limites des u_n ; ce sont les *enveloppes d'indétermination* de la limite des u ». Bien entendu dans la recherche de ces limites x est constant, c'est n qui est variable. « Voici comment on peut obtenir l'enveloppe supérieure \bar{u} ; v_i est la fonction qui, pour chaque valeur de x , est égale à la plus grande des fonctions $u_1, u_2 \dots, u_i$; w_i est la limite de la suite croissante $v_i, v_{i+1}, v_{i+2}, \dots$; \bar{u} est la limite de la suite décroissante w_1, w_2, \dots ». Evidemment la définition de w_i est incorrecte puisque, ainsi définis, tous les w_i seraient égaux; il faut dire: w_1 est la limite de la suite croissante v_1, v_2, \dots ; w_i se définit à partir de u_i, u_{i+1}, \dots comme w_1 à partir de u_1, u_2, \dots . Cette correction a été faite par M. Beppo Levi. « Si les u_i sont des fonctions continues, il en est de même des v_i , les w_i sont donc au plus de première classe et \bar{u} au plus de seconde classe. Un raisonnement analogue s'applique à \underline{u} ».

Avant de continuer la citation je fais remarquer que, pour les applications qui suivent, le cas où certains des w_i seraient infinis importe peu.

« La définition des enveloppes d'indétermination aurait pu être donnée pour une fonction $g(x, h)$, où h est un paramètre remplaçant l'indice de la fonction u_i . L'un des nombres dérivés de $f(x)$ est l'une des enveloppes d'indétermination de $r[f(x), x, x + h]$ ⁽¹⁾, quand on fait tendre h vers zéro, par valeurs de signe déterminé. Mais $r[f(x), x, x + h]$ étant continue en (x, h) pour $h \neq 0$, on peut, pour la recherche de ces enveloppes, remplacer l'infinité non dénombrable des valeurs de h par une suite de valeurs de h tendant vers zéro et convenablement choisies. Les nombres dérivés sont donc au plus de seconde classe ». M. Beppo Levi déclare ma démonstration erronée à cause de la dernière partie du raisonnement⁽²⁾, laquelle est cependant incontestable. S'il s'agit, par exemple, de faire tendre h vers 0 par valeurs positives il suffira de faire parcourir à h une suite de valeurs contenant $1, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}, \frac{1}{8}, \dots$ et contenant entre $\frac{1}{2^i}$ et $\frac{1}{2^{i+1}}$ assez de valeurs pour que, quand h varie entre deux de ces valeurs, x restant constant quelconque, l'oscillation de $r[f(x), x + h]$ soit inférieure à $\frac{1}{i}$.

$$^{(1)} \quad r[f(x), x, x + h] = \frac{f(x+h) - f(x)}{h}$$

⁽²⁾ Voir la note 1 de la page 434 de ces Rendiconti. La justification du texte s'applique également à ma démonstration des Annali di Mat. 1902, pag. 273, qui est aussi condamnée par M. Beppo Levi.

« Ceci posé, soit Ω le nombre dérivé supérieur à droite de $f(x)$, nous le supposons fini. Prenons arbitrairement des nombres l_n échelonnés de $-\infty$ à $+\infty$ quand n parcourt la suite des nombres entiers de $-\infty$ à $+\infty$, et supposons que $l_{n+1} - l_n$ ne surpasse jamais ε . Prenons des nombres positifs a_n , tels que $\sum_{-\infty}^{+\infty} a_n |l_n|$ soit inférieure à ε . Désignons, pour abréger, $E(l_n < \Omega \leq l_{n+1})$ par e_n ⁽¹⁾, et rangeons les e_n en suite simplement infinie e_{n1}, e_{n2}, \dots . Enfermons e_{n1} dans des intervalles A_{n1} et $C(e_{n1})$ ⁽²⁾ dans des intervalles I_{n1} choisis de manière que la somme de leurs parties communes soit au plus a_{n1} . Enfermons e_{n2} dans des intervalles A_{n2} et $C(e_{n1} + e_{n2})$ dans des intervalles I_{n2} , les A_{n2} et les I_{n2} étant intérieurs aux I_{n1} et ayant des parties communes de longueur au plus égale à a_{n2} . On enfermera de même e_{n3} dans A_{n3} et $C(e_{n1} + e_{n2} + e_{n3})$ dans I_{n3} , ces intervalles étant contenus dans I_{n2} et ayant pour mesure de leurs parties communes a_{n3} au plus ⁽³⁾.

« En continuant ainsi, on enferme e_n dans A_n et $m(A_n) - m(e_n)$ ⁽⁴⁾ est au plus a_n ; de plus A_n n'a en commun avec les autres A_{n+p} que des intervalles, chacun d'eux étant comptés une seule fois, de longueur totale inférieure à a_n ».

Cela est manifestement inexact; le maximum de la longueur totale des intervalles communs à A_n et aux autres A_{n+p} est la somme s_n des nombres $a_{n1}, a_{n2}, \dots, a_n$ correspondant aux ensembles e_{n1}, e_{n2}, \dots jusqu'à et y compris e_n .

« Les deux sommes $\sum |l_n| m(e_n)$ et $\sum |l_n| m(A_n)$ sont convergentes ou divergentes à la fois et, si elles convergent, elles diffèrent de moins de ε . Les deux expressions $\int \Omega dx$ et $\sum |l_n| m(A_n)$ ont donc un sens en même temps, et, si elles en ont un, elles diffèrent de moins de $\varepsilon(b - a + 1)$, (a, b) étant l'intervalle positif d'intégration. La même remarque s'applique aux deux expressions $\int \Omega dx$ et $\sum l_n m(A_n)$.

« Soit un point x appartenant à e_p, A'_p celui des intervalles A_p qui contient x . Nous attachons à x le plus grand intervalle positif $(x, x + h)$ contenu dans A'_p , de longueur au plus égale à ε et tel que

$$l_p \leq r[f(x), x, (x + h)] \leq l_{p+1} + \varepsilon.$$

A l'aide des intervalles ainsi définis, on peut former une chaîne d'intervalles

(1) C'est-à-dire que e_n est formé des points tels que l'on ait :

$$l_n < \Omega \leq l_{n+1}.$$

(2) $C(e_n)$ est l'ensemble des points n'appartenant pas à e_n .

(3) « On suppose que l'on choisit les A_n de manière que ceux qui correspondent à un même indice n'empiètent pas les uns sur les autres, et de même des I_n ».

(4) Le symbole $m(E)$ désigne la mesure de E .

couvrant (a, b) à partir de a (p. 63). C'est-à-dire une suite d'intervalles n'empiétant pas les uns sur les autres et tels que chacun d'eux ait pour origine l'extrémité du précédent ou la limite des extrémités des précédents. Si (t_1, t_2) est un intervalle de la chaîne, $\sum |f(t_1) - f(t_2)|$ est une valeur approchée de la variation totale de f , qui tend vers cette variation quand la longueur maximum des intervalles employés tend vers zéro. Cette proposition n'est pas contestée par M. Beppo Levi; il l'utilise au contraire dans son raisonnement.

« Cette chaîne peut servir à évaluer une valeur approchée de la variation totale de f . Cette valeur approchée ainsi trouvée v est comprise entre $v_1 - \varepsilon(b-a)$ et $v_1 + \varepsilon(b-a)$ où $v_1 = \sum |l_p| m(B_p)$, en designant par B_p les intervalles employés dans la chaîne et qui proviennent des points de e_p . Ici il faudrait v_1 et $v_1 + 2\varepsilon(b-a)$. « Les points de A_p qui ne font pas partie de B_p font nécessairement partie de l'un des ensembles A_{p+q} ($q \neq 0$), donc leur mesure est au plus égale à a_p et v_1 diffère de $\sum |l_n| m(A_n)$ de moins de $\sum a_n |l_n| < \varepsilon$. Cela est inexact, nous pouvons affirmer seulement que l'on a :

$$0 \leq \sum |l_n| m(A_n) - \sum |l_n| m(B_n) \leq \sum s_n |l_n|;$$

et comme le troisième membre ne tend pas vers zéro nous ne sommes pas autorisés à conclure, comme je le faisais, « donc pour que l'un des nombres dérivés d'une fonction, supposé fini, soit sommable, il faut et il suffit que cette fonction soit à variation bornée; sa variation bornée est l'intégrale de la valeur absolue du nombre dérivé ».

Cela est cependant légitime en ce qui concerne les nombres dérivés bornés parce qu'alors il n'y a qu'un nombre fini de nombres a_n utiles et on peut les supposer tels que $\sum s_n |l_n|$ soit aussi petit que l'on veut; c'est ce qu'a bien vu M. Beppo Levi.

Pour le cas général, portons notre attention sur les K premiers termes de la suite e_{n_1}, e_{n_2}, \dots : Σ' désignera une somme étendue aux quantités correspondantes, on a :

$$\Sigma' |l_n| m(A_n) - \Sigma' |l_n| m(B_n) \leq \Sigma' s_n |l_n|,$$

et l'on peut supposer cette dernière quantité plus petite que ε , alors on a :

$$\begin{aligned} \Sigma' |l_n| m(e_n) - \varepsilon &\leq \Sigma' |l_n| m(A_n) - \varepsilon \leq \Sigma' |l_n| m(B_n) \leq \\ &\leq \Sigma |l_n| m(B_n) \leq \Sigma |l_n| m(A_n) \leq \Sigma |l_n| m(e_n) + \varepsilon; \end{aligned}$$

et puisque K et ε sont quelconques l'énoncé susmentionné est établi dans tous les cas. Il suffit maintenant de reprendre les inégalités précédentes, dans le cas où l'on supprime les signes $| |$, pour obtenir cet énoncé complémentaire: « l'intégrale indéfinie d'un nombre dérivé sommable est la fonction « f dont il est le nombre dérivé ».

Je passe au second énoncé contesté par M. Beppo Levi, le suivant: « l'intégrale indéfinie d'une fonction sommable admet cette fonction pour dé-

« rivée sauf aux points d'un ensemble de mesure nulle ». M. Beppo Levi justifie cet énoncé pour les fonctions bornées, il annonce qu'il l'établira dans toute sa généralité mais il ne considère pas le raisonnement que j'ai donné pour le cas général comme probant. Il dit en effet (note 2, pag. 438): « quando infatti si ammette che la funzione integrando sia illimitata, il ragionamento della pag. 124 citata ammette implicitamente che una certa serie possa derivare termine a termine del che manca la prova ». Voici ce que veut dire M. Beppo Levi.

Je justifie tout d'abord l'énoncé en question pour les fonctions ne prenant que deux valeurs; ma démonstration n'est pas contestée. Je déduis de là, sans aucun raisonnement, que le théorème est vrai aussi des fonctions qui ne prennent qu'une infinité dénombrable et discrète de valeurs; c'est le point contesté.

La proposition est évidente quand il n'y a qu'un nombre fini de valeurs; quand il y en a une infinité il faut un raisonnement intermédiaire, d'ailleurs analogue à celui utilisé au milieu de cette même page 124, qu'on peut formuler ainsi:

Sans nuire à la généralité, on peut supposer que la suite infinie de valeurs est illimitée dans un seul sens; soit donc une fonction sommable φ ne prenant, par exemple, que les valeurs entières positives. Soit χ_n la fonction égale à φ pour $\varphi \leq n$ et à n pour $\varphi \geq n$. χ_n est, aux points d'un ensemble de mesure nulle près, — disons presque partout — la dérivée de son intégrale indéfinie; mais cette intégrale indéfinie croît moins vite que celle de φ , donc les nombres dérivés de l'intégrale de φ sont presque partout au moins égaux à χ_n et par suite à φ .

Mais, si λ est l'un de ces nombres dérivés, on a, d'après le premier théorème de cette note,

$$\int_a^b \lambda dx = \int_a^b \varphi dx \quad \text{ou} \quad \int_a^b (\lambda - \varphi) dx = 0;$$

quels que soient a et b , et puisque $\lambda - \varphi$ est positive ou nulle $\lambda - \varphi$ est presque partout nulle.

Il est vrai que λ peut, peut-être, avoir en certains points une valeur infinie; mais comme ce ne peut être que la valeur $+\infty$ notre conclusion n'en est que renforcée.

Ce point établi la démonstration s'achève sans difficulté.

Les démonstrations que je viens de rappeler ne sont pas les plus simples qu'on puisse donner, mais elles ont eu cet avantage qu'elles m'ont conduit à la démonstration de théorèmes dont je ne soupçonnais pas les énoncés. Ces énoncés une fois connus, il est facile de les légitimer plus simplement, surtout en ce qui concerne le second.

Par exemple cet énoncé se déduit facilement d'une propriété générale des fonctions, indiquée par M. Borel ⁽¹⁾, et dont la démonstration est très simple.

Ou encore on peut démontrer le théorème sous la forme géométrique qu'on peut lui donner pour le cas d'une fonction ne prenant que les valeurs 0 et 1 et qui s'énonce ainsi: appelons densité d'un ensemble mesurable en un point M la limite, si elle existe, du rapport de la mesure de la partie de l'ensemble contenu dans un intervalle δ , contenant M, à la mesure de δ quand on fait tendre δ vers zéro. Alors, sauf aux points d'un ensemble de mesure nulle, la densité d'un ensemble mesurable est 1 aux points de l'ensemble, 0 aux autres points.

Cela peut se justifier simplement, par exemple à l'aide de raisonnements imités de ceux de M. Vitali ⁽²⁾ et le théorème général s'en déduit.

J'indique en terminant, sans entrer dans les détails nécessaires pour bien préciser les énoncés, que l'on peut étendre aux fonctions de plusieurs variables les résultats considérés. Le principal intérêt de pareils théorèmes me paraît consister en ce qu'ils permettent de raisonner parfois sur les fonctions les plus générales comme sur les fonctions dérivables. Par exemple, les surfaces applicables sur le plan les plus générales, que j'ai considérées dans le travail cité des *Annali di Matematica*, quand on exprime les coordonnées x, y, z de leurs points en fonction des coordonnées u, v des points correspondants du plan, peuvent être caractérisées par leurs rapports avec les équations:

$$S\left(\frac{\partial x}{\partial u}\right)^2 = 1 \quad , \quad S\frac{\partial x}{\partial u}\frac{\partial x}{\partial v} = 0 \quad , \quad S\left(\frac{\partial x}{\partial v}\right)^2 = 1,$$

auxquelles elles satisfont presque partout.

Matematica. — *Su un lemma del Poincaré.* Nota del dott. EUGENIO ELIA LEVI, presentata dal Socio LUIGI BIANCHI.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

⁽¹⁾ *Un théorème sur les ensembles mesurables*, Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, 7 déc. 1903.

⁽²⁾ Vitali, *Sulle funzioni ad integrale nullo* (Rend. del Circolo Mat. di Palermo, XX, 1905). Puisque j'ai l'occasion de citer cette Note, sans en contester l'intérêt, je ferai remarquer que le théorème qui en fait l'objet: une fonction dont l'intégrale indéfinie est nulle ne diffère de zéro qu'aux points d'un ensemble de mesure nulle, est une conséquence immédiate du fait qu'une telle fonction est, presque partout, la dérivée de son intégrale indéfinie.

Mineralogia. — *Studio microscopico di alcune rocce della Liguria occidentale* ⁽¹⁾. Nota del dott. ARISTIDE ROSATI, presentata dal Socio G. STRUEVER ⁽²⁾.

Rocce amfiboliche.

Amfibolite.

« Lenti ripetute nella besimaudite, traversanti il rio di Cornaro presso Quiliano (Savona) ».

Roccia grigio-verdastra, scistosa. Sono visibili ad occhio nudo: una parte bianca gnanulare quarzoso-feldspatica, cristalli verdastri di amfibolo e granato. L'amfibolo essendo molto prevalente sembra già a prima vista trattarsi di un'amfibolite.

Al microscopio la parte incolore della sezione sottile risulta costituita da un aggregato granofirico di quarzo e feldspato. Le dimensioni dei granuli sono le più diverse, ed in generale per il feldspato sono maggiori che per il quarzo.

Il feldspato prevale sul quarzo, è torbido per avanzata alterazione in minerali epidotici e caolino. Non presenta quasi mai la geminazione dell'albite, solo in alcuni punti si nota la micropertite e qualche raro cristallo di plagioclasio geminato secondo la legge dell'albite. Questi, per quanto risulta dalle poche osservazioni fatte, vanno riferiti alla serie dell'andesina basica, giacchè l'estinzione simmetrica della zona \perp a (010) raggiunge un massimo di 19° , ed una misura col metodo di Becke ha dato:

$$\text{posizione } \parallel \omega \overline{\overline{\alpha_1}} \quad \varepsilon < \gamma_1$$

Il quarzo è sempre inalterato e scevro d'inclusi; spesso presenta estinzione ondulosa; si trova in quantità molto limitata.

L'amfibolo è un'orneblenda con:

a = verde-giallastro chiaro

b = verde

c = verde-bluastr.

Dimensioni variabilissime sino ad un massimo di circa mm. 2 per la lunghezza e mm. 0,5 per la larghezza; contorni quasi sempre irregolari. Estinzione massima dalle linee di sfaldatura di 15° circa. Spesso si nota un

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Gabinetto di Mineralogia della R. Università di Roma.

⁽²⁾ V. questi Rendiconti, 1° sem. 1906, pag. 724.

principio di alterazione in limonite, che segue le linee di sfaldatura o di frattura; più rara è la produzione di clorite. È abbondantissimo.

Il granato forma granulazioni incolore e di color roseo pallido, che qualche volta sono birifrangenti per anomalia ottica o tendono ad alterarsi in orneblenda o in clorite.

Molta ilmenite disposta in liste parallele alla stratificazione e spesso alterata nella parte esterna in leucosseno.

Sono del tutto accessori: zirconio, rutilo, epidoto e titanite.

La struttura è minutamente granulare cataclastica; alternano strati verdi ricchi in orneblenda con strati bianchi in cui prevale l'elemento quarzoso feldspatico.

Amfibolite scistosa. — Campione A.

« Scisti interposti fra la besimaudite permiana del monte Spinarda presso Calizzano ».

Roccia di color verde cupo a struttura distintamente scistosa. L'amfibolo è il minerale predominante; esso costituisce le scagliettine verdastri lucenti disposte nel senso della scistosità, che conferiscono alla roccia il suo particolare colore e splendore. Con una lente d'ingrandimento si vede disseminato qua e là, intimamente frammisto all'amfibolo, un materiale biancastro o bianco-giallognolo granuloso. Non mancano poi i soliti punti rossicci, che accennano ad alterazioni ferri-ferre.

Al microscopio si riconosce subito che i minerali essenziali sono l'orneblenda, ed un feldspato, che essendo quasi completamente alterato riesce difficile a determinarsi.

L'orneblenda presenta il suo tipico pleocroismo:

a giallo-verdiccio

b verde-grasso

c verde-bluastrò

e forma grandi cristalli allungati secondo l'asse verticale, per lo più allotriomorfi, e che nelle sezioni basali fanno vedere la caratteristica sfaldatura secondo le facce del prisma $\{110\}$, le cui linee s'incontrano ad angolo di circa 124° . Sono comuni i geminati secondo (100). Le inclusioni appartengono in gran parte al rutilo, che è di color giallognolo e di forma ovoidale od aciculare, ed è talvolta geniculato. Amfibolo microlitico è discretamente diffuso nel feldspato, dove forma numerose inclusioni.

Il feldspato è quasi del tutto alterato in un aggregato di granuli giallognoli e di aghetti incolori splendenti, che ai nicol incrociati danno colori d'interferenza alquanto vivaci; verosimilmente è stato sostituito da zoisite ed epidoto, a cui sembra in alcuni punti accompagnarsi la muscovite, ciò che è un caso frequente nelle amfiboliti. Esso è allotriomorfo con tendenza

alle forme granulari, non presenta mai la geminazione dell'albite, salvo in alcune rare sezioni rettangolari inalterate, nelle quali si è potuto notare un angolo di estinzione nella zona \perp a (010) molto piccolo, cosa che fa riferire questi cristalli alla serie dell'oligoclasio.

Il quarzo in sezioni limpide incolore è del tutto accessorio. Così sono minerali accessori: l'epidoto, la zoisite, la magnetite, l'ilmenite, e la limonite.

Nelle sezioni normali alla direzione di scistosità riesce evidentissima la struttura scistosa; in quelle parallele si vede poi una struttura microscopica frammentaria, cataclastica.

Amfibolite scistosa — Campione B.

« Grande massa cupolare costituente la massa principale del monte Spinarda presso Calizzano ».

Roccia grigio-verdastra, a struttura distintamente scistosa. Macroscopicamente si distingue una pasta feldspatico-quarzosa di color bianco e struttura granosa in cui sono disseminati numerosissimi cristallini neri di amfibolo.

Al microscopio i cristalli di amfibolo appaiono notevolmente sviluppati secondo il prisma {110}, ma presentano contorni irregolari e sfaldatura prismatica poco distinta, sulla quale l'angolo d'estinzione è di circa 18°. Pleocroismo:

a = giallo-verdiccio
b = verde-grasso
c = verde-bluastrò

geminati secondo (100), inclusioni di rutilo.

Il feldspato è allotriomorfo, in gran parte caolinizzato e perciò indeterminabile. Il quarzo presenta i soliti caratteri.

È presente anche:

la magnetite,

l'ilmenite con distinta orlatura leucossenica,

il rutilo in cristalli prismatici giallognoli talvolta geniculati,

l'epidoto ed il granato granulari.

Al microscopio risulta distintissima la struttura scistosa.

Amfibolite feldspatico-epidotica.

« Grande massa accompagnata da micascisto nella besimaudite permiana del rio di Biaso, sopra Albissola (Savonese) ».

Il piccolo campione, che mi è dato in esame, ha color grigio-verdognolo e struttura finamente granosa. Si distingue una pasta bianca sacca-roide e numerosi cristalli verdi di amfibolo. La roccia presenta un'avanzata

decomposizione, sicchè in alcuni punti è friabile, in altri si colora in rossiccio per formazione di limonite.

Al microscopio si riconosce che il minerale prevalente è un'orneblenda con pleocroismo:

- a giallo-paglia chiaro
- b verde-erba
- c verde

In relazione alla struttura granosa della roccia forma granuli a contorni più o meno irregolari o corti prismi. Sfaldatura prismatica generalmente indistinta. Include cristalli di rutilo e magnetite, e forma a sua volta inclusioni negli altri minerali della roccia; per alterazione tende a trasformarsi in limonite, che si deposita lungo le linee di sfaldatura e di frattura dandogli maggior rilievo. È notevole la sua associazione parallela col glaucofane risultando così cristalli verdi di orneblenda, che alle estremità ed ai lati divengono azzurri. Il glaucofane è fortemente pleocroico con:

- a incolore
- b violetto
- c azzurro

variando i colori in corrispondenza a quelli dell'orneblenda, e si distingue anche per il suo piccolo angolo d'estinzione dalla sfaldatura prismatica, mentre quello dell'orneblenda raggiunge i 15°.

Il feldspato abbondantemente diffuso è allotriomorfo con estinzione ondulosa e racchiude cristallini di amfibolo aciculare, frequentemente diventa torbido per alterazione in materiale granuloso a vivaci colori d'interferenza (minerale epidotico). Mancano i caratteri per determinarlo.

Il quarzo in sezioni limpide, perchè privo d'inclusi e d'alterazioni, è raro.

Secondario ma abbondante è l'epidoto in granuli debolmente pleocroici dal giallo-cedrina al giallo-chiaro e coi caratteristici colori d'interferenza.

Frequente il granato, che costituisce granulazioni leggermente rosee, quasi incolore, e qualche volta birifrangenti.

Rutilo, magnetite, titanite sono del tutto accessori.

Amfibolite granatifera.

« Lenti nella besimaudite del rio Teggia associata a quelle formanti il monte Curlo, presso Quiliano (Savona) ».

Questa roccia, minutamente granulare e scistosa, ha color grigio-nero lucente ed è essenzialmente costituita di amfibolo e di una pasta bianca quarzoso-feldspatica, a cui subordinatamente si aggiungono il granato in grandi cristalli rossicci porfirici e la pirite in rari noduletti giallo-dorati. Frequentemente si notano dei noduli biancastri dovuti all'accentramento del mate-

riale quarzoso-feldspatico; sia per questi accentramenti, sia per i grossi cristalli di granato, la struttura della roccia acquista carattere porfirico.

Al microscopio l'amfibolo è di un bel colore verde in cristalli allungati secondo le facce del prisma $\{110\}$ le cui dimensioni variabilissime raggiungono un massimo di mm. 0,3 per la larghezza e mm. 0,5 per la lunghezza. Il policroismo è debole con

a = verde-giallastro chiaro

b = verde-giallastro

c = verde

Lo schema d'assorbimento è il più comune:

$$c > b > a$$

L'estinzione della sfaldatura prismatica raggiunge un massimo di 18° ; geminati secondo (100) sono rari. È sempre freschissimo mostrando solo eccezionalmente un principio di alterazione in limonite; le poche inclusioni sono riferibili a rutilo, granato e magnetite. Ritengo questo amfibolo per comune orneblenda verde.

L'orneblenda è il minerale più diffuso costituendo la parte fondamentale della roccia, subito dopo vengono il quarzo e il feldspato ambedue allotriomorfi, e da essi risulta un caratteristico aggregato granofirico, che serve a riempire i vuoti lasciati dai cristalli d'amfibolo.

Il feldspato prevale sul quarzo, ma è talmente alterato che non riesce possibile determinarlo. I cristalli sono sempre torbidi per la presenza di un minerale granuloso a debole birifrazione, che ritengo essere caolino. Alcune rare volte si nota la geminazione dell'albite.

Il quarzo presenta i soliti caratteri ed ha spesso estinzione ondulosa.

Molto diffuso il granato di colore roseo-pallido in forme granulari o in grandi sezioni esagonali, che mostrano ben distinte le facce di $\{110\}$ e raggiungono il diametro di 2 mm. Le sezioni esagonali sono circondate da una zona biancastra di quarzo e feldspato, e hanno nel loro interno molte fratture e cavità riempite da cristalli di rutilo e di magnetite. Le forme granulari sono spesso birifrangenti.

Di minerali accessori noto: pirite, epidoto, rutilo, magnetite e titanite.

L'osservazione microscopica conferma che i noduli biancastrì son dovuti all'accentramento del quarzo, del feldspato e di una piccola quantità di orneblenda.

La struttura sia per la zona quarzoso-feldspatica, che circonda i cristalli di granato, sia per la presenza dei noduli quarzoso-feldspatici corrisponde a quella chiamata dal Rosenbusch « centrische Structur », che è appunto caratteristica delle amfiboliti granatifere.

Rocce micacee.

Micascisto.

« Banco separante le lenti anfiboliche nella besimaudite del vallone della Teggia presso Quiliano (Savonese) ».

Roccia di color grigio-verdastro chiaro e struttura distintamente scistosa. Sono visibili ad occhio nudo molte laminette di mica bianca disposte secondo la direzione di scistosità e numerosi granuli di quarzo. La grana della roccia è alquanto grossa.

Dall'esame microscopico delle sezioni sottili risulta che i minerali costituenti la roccia sono: mica, quarzo e clorite.

La mica è bianca, sericitica, con grande angolo degli assi ottici, e si sviluppa o in larghe lamine, o più spesso in aggruppamenti di piccole laminette pieghettate e contorte, nel qual caso presenta molta somiglianza col talco. È per lo più trasformata in un materiale verde chiaro a bassissimi colori d'interferenza riferibile a clorite, che non di rado conserva i ripiegamenti e le rigature del minerale primitivo.

Il quarzo presenta i soliti caratteri: è allotriomorfo, spesso ha estinzione ondulosa o polarizzazione di aggregato, talune volte produce una distintissima figura d'interferenza uniassica.

Tra i minerali accessori si nota zirconio incluso nel quarzo e nella mica, ed una piccola quantità di magnetite e limonite.

Micascisto cloritico-epidotico.

« Grande massa equivalente alla besimaudite permiana, sulla strada fra Borda e Murialdo in valle della Bormida ».

Roccia verdognola di struttura granulare e scistosa. Ad occhio nudo si distinguono il quarzo e la mica bianca, che sono i minerali costitutivi della roccia; di più si vedono, ma raramente, grandi cristalli rossicci di granato. Il granato e il quarzo formano disseminazioni porfiriche nel fondo verdastro della roccia.

Al microscopio si nota che la roccia è alterata, e spesso non è possibile che una determinazione generica dei suoi elementi. La struttura scistosa non è molto distinta, e tende a divenire granosa specialmente per la forma degli individui di quarzo.

Oltre alla mica e al quarzo già riconosciuti macroscopicamente sono abbondantemente diffusi clorite ed epidoto.

La clorite è in forme laminari con pleocroismo dal verde al verde chiarissimo.

L'epidoto è granulare e il suo colore varia dal giallo chiarissimo al giallo pallido.

La mica è di una sola specie: mica bianca; si sviluppa in forma di piccole lamine più o meno contorte, provviste di distinta sfaldatura basale.

Il quarzo ha spesso estinzione ondulosa e presenta inclusioni di zircone ed epidoto.

Sono minerali accessori: plagioclasio, ortoclasio, zircone, granato in sezioni incolore isotrope, ed ossidi di ferro.

Micascisto cloritico.

Banco di notevole spessore fra gli scisti sericitici del Carbonifero a Rialto, sopra Finalborgo.

Roccia verdastra di struttura distintamente scistosa e di lucentezza sericea. Il campione in esame è un bellissimo esempio di roccia zonata a stratificazione contorta, giacchè alternano zone bianche quarzose con sottili strati grigio-verdastri per prevalenza di mica e clorite, e gli strati sono tutti ripiegati e contorti nel più svariato modo. In vari punti si osservano colorazioni giallo-brune dovute a mica nera.

La grana della roccia è alquanto minuta.

Al microscopio risulta che sono elementi costitutivi della roccia: clorite, quarzo e mica; sono minerali accessori: zircone, epidoto, magnetite apatite, feldspato, granato e pirite.

La mica è di due specie; mica bianca e biotite.

Si presenta in forma di laminette a contorni irregolari pieghettate o contorte in vario modo, e costituisce strati che alternano con quelli fatti quasi esclusivamente di quarzo.

Di particolare interesse è la biotite, che nei cristalli freschi è fortemente pleocroica dal giallo al giallo-bruno, ma che per lo più è completamente alterata in una sostanza verde anch'essa pleocroica dal verde chiarissimo al verde riferibile al gruppo clorite. Man mano che la biotite si altera in clorite, la sua struttura lamellare diviene scagliosa o fibrosa, ed infine si ha un ammasso di scagliette o fibrille verdi, che si sostituisce al primitivo cristallo; contemporaneamente vi è separazione di epidoto in piccoli granuli leggermente giallognoli, di quarzo e talvolta anche di limonite. Spesso l'alterazione è così completa che non si ravvisa più traccia della primitiva biotite. Molta clorite è poi diffusa nella roccia senza che si possa dimostrare la sua derivazione dalla biotite.

La mica bianca è frammista alla clorite e si distingue per i vivaci colori d'interferenza, ma è in tale stato da non permettere una determinazione precisa.

Il quarzo è abbondantemente diffuso, e si raccoglie specialmente in strati alterni con quelli micacei formando granuli o aggregati di granuli. Si distingue anche per l'osservazione a luce convergente, dove in molti casi si rendono

visibili figure d'interferenza uniassiche. L'estinzione è spesso ondulosa; le poche inclusioni sono riferibili a zircone, magnetite, e apatite.

Il feldspato è raro; nei pochi casi osservati presenta la geminazione dell'albite con angolo d'estinzione simmetrica nella zona \perp a (010) di 18° , per cui sembra doversi riferire alla serie dell'andesina basica.

Le sezioni di granato sono incolore ed hanno forme irregolari. La pirite si altera in limonite.

Rocce filitiche.

Sericitescisto.

« Scisti copiosamente interposti fra la besimaudite ed il micascisto cloritico-epidotico sopra descritto, sulla strada fra Borda e Murialdo ».

Roccia grigio-cenere di struttura minutamente granulare e scistosa, di splendore tendente al sericeo.

Al microscopio si nota una profonda alterazione dei minerali presenti nella roccia, che perciò riescono difficilmente determinabili. Sono minerali essenziali la sericite in sottili laminette a contorno irregolare e spesso contorte, e il quarzo granulare.

Sericite e quarzo hanno presso a poco uguale diffusione.

In essi sono incluse molte granulazioni di rutilo, zircone, epidoto ed ossidi di ferro.

La struttura è a mosaico molto minuto dovuto soprattutto ai granuli di quarzo.

Rocce cloritiche.

Cloritescisto epidotico.

« Grandi lenti nella besimaudite, accompagnate da micascisto tra il M. Curlo ed il Rio Quazzola, presso Cadibona ».

Esternamente è una roccia grigio-verdastra scistosa. Ha lucentezza sericea per le numerosissime scagliettine verdastri splendenti da cui è essenzialmente costituita, e lascia riconoscere ad occhio nudo calcite e pirite. Polverizzata e trattata con acido cloridrico fa effervescenza.

Al microscopio struttura minutamente granulare cataclastica. Prevale un minerale scaglioso o fibroso leggermente pleocroico dal verde al giallognolo, a debolissimi colori d'interferenza, e che per ciò ritengo di natura cloritica. Abbondantissimo è l'epidoto pleocroico dal giallo all'incolore, in forme granulari o in cristalli allungati secondo $[b]$ con distinta sfaldatura parallela a $\{100\}$, e che raggiungono la lunghezza di circa mm. 0,3. La parte incolore della sezione sottile è principalmente rappresentata da quarzo e calcite, il feldspato è molto raro, e si riferisce all'ortoclasio e ad un plagioclasio, che per il piccolo angolo d'estinzione nella zona \perp a (010) parmi essere della serie: oligoclasio.

Sono del tutto accessori: magnetite, pirite, titanite, zircone.

Per la ricchezza in epidoto classifico la presente roccia tra i cloritescisti epidotici.

Rocce silicee.

Arenaria metamorfosata.

« Arenaria formante la massa principale del Poggio della Guardia, in associazione a scisti sericitici grigi e scisti carboniosi presso Valleggia (Savonese) ».

Roccia grigio-verdastra a struttura finamente scistosa. Macroscopicamente si riconosce quarzo abbondantissimo e spesso raccolto in venule biancastre o bianco-rossicce, mica bianca e limonite. La roccia è molto alterata.

Al microscopio si distinguono molti elementi allotigeni frammentari riuniti da cemento autigeno, e dal complesso risulta una struttura cataclastica non molto minuta dovuta ai granuli di quarzo.

Tra i minerali allotigeni prevale il quarzo, che è poi l'elemento essenziale della roccia; ad esso si uniscono molta mica e clorite, e pochi cristalli di ortoclasio.

Il quarzo costituisce frammenti spesso assai grandi e con polarizzazione di aggregato ed estinzione ondulosa; raramente mostra le caratteristiche figure d'interferenza.

La muscovite si sviluppa nelle comuni forme laminari mantenendosi di regola inalterata, salvo alcuni casi, in cui è manifesto un principio di cloritizzazione. Non di rado si osservano piegamenti e distorsioni delle lamine.

La clorite è molto abbondante e si accompagna spesso con un materiale giallastro limonitico.

Dei feldspati ho riconosciuto soltanto qualche raro cristallo di ortoclasio allotriomorfo, e distinguibile dal quarzo soprattutto per le sue caratteristiche linee di sfaldatura.

Tra i minerali ferriferi oltre la limonite va notata molta magnetite in piccoli cristallini o in granuli.

Notevole la grande diffusione del rutilo in cristalli bacillari giallognoli talvolta geniculati o in caratteristiche forme aciculari nerastre, bastoncelli ed aghetti o ciuffetti di aghi inclusi nel quarzo, nella mica e nella clorite. Sono anche presenti quantunque del tutto accessori: titanite e zircone granulare.

Il cemento a grana alquanto minuta è siliceo-micaceo, e cioè dovuto a quarzo e mica bianca; prevale il quarzo.

Fisica. — *Dispositivo per lo studio dell' Isteresi magnetica sotto l'azione di campi magnetici oscillanti* ⁽¹⁾. Nota di F. PIOLA, presentata dal Corrispondente A. SELLA.

Il modo di comportarsi magneticamente del ferro, e in generale di un corpo paramagnetico, quando viene assoggettato a particolari eccitazioni, presenta ad essere studiato delle difficoltà che principalmente consistono nel fissare bene le condizioni nelle quali si trova il corpo sottoposto ad esame. Come è noto l'eccitazione non ha solo un effetto per sè stessa, ma anche in relazione alla *storia* del corpo al quale essa viene applicata e quindi non è solo la condizione *attuale* quella che interessa, ma anche il modo nel quale è stata raggiunta. Uno stesso *urto* ⁽²⁾ od una stessa *torsione* ⁽³⁾ p. e. possono produrre aumenti o diminuzioni nella magnetizzazione del ferro, secondo che vengono applicati in tali o tali altre circostanze.

La comparsa del detector Marconi ha richiamata l'attenzione sull'effetto delle eccitazioni elettromagnetiche oscillatorie rapide, effetto che già precedentemente, fin da molti anni prima, aveva interessato i fisici fra i quali basta ricordare, primi in ordine cronologico, il Savary ⁽⁴⁾, il Marianini ⁽⁵⁾ e l'Hankel ⁽⁶⁾.

Altre volte mi sono occupato dell'argomento ⁽⁷⁾ e recentemente ⁽⁸⁾ ho reso conto di esperienze nelle quali impiegano il tubo di Braun.

Colla disposizione adottata, mentre avevo il grande vantaggio di seguire i mutamenti magnetici con uno strumento privo d'inerzia, quale era il fascio *catodico*, mi mancava il modo di tener conto della storia, variando il punto del ciclo *primitivo* nel quale si iniziavano i cicli *sovrapposti*, ed il numero delle inversioni per ogni ciclo primitivo. Inoltre la forma dei cicli sovrapposti non era bene determinata. È per ciò che ho adottata la disposizione seguente la quale, anche per altri particolari, differisce dall'altra e può prestarsi ad applicazioni differentissime.

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di Fisica del R. Istituto Tecnico di Roma.

⁽²⁾ Ascoli, Nuovo Cimento, s. 5, t. 3, pag. 5.

⁽³⁾ Piola e Tieri, Rend. Lincei, 1° sem. 1906, pag. 566.

⁽⁴⁾ Savary, Ann. de Ch. e de Ph. (2), t. 34, pag. 5 (1826).

⁽⁵⁾ Marianini S., Memorie di Fisica sperimentale, v. 2°, Mem. 4, 7, 8, 9.

⁽⁶⁾ Hankel, Pogg. Ann., t. 45, pag. 537 (1845); t. 49, pag. 321 (1846).

⁽⁷⁾ Piola, Elettricista, 1904, pag. 233; 1905, nn. 4 e 10.

⁽⁸⁾ Ibidem, 1906, n. 1.

Descrizione del dispositivo.

Un tubo di vetro, piegato ad anello aperto (fig. 1), porta 4 avvolgimenti, ciascuna coppia occupandone una metà. Nell'interno vengono posti, uno per parte, due fasci identici di fili, accuratamente paraffinati, del ferro che vuole studiarsi. La congiungente i centri delle estremità libere è mantenuta

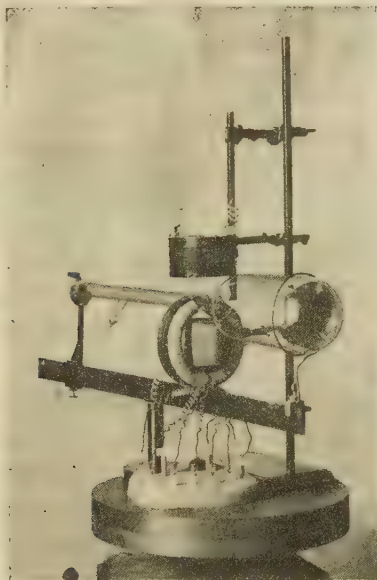


FIG. 1.

orizzontale e fra esse, parallelamente all'asse dell'anello, è posto il tubo di Braun il fascio catodico del quale subirà deviazioni verticali al variar della magnetizzazione del ferro.

Due rocchetti, posti normalmente al tubo, uno superiore e l'altro inferiore, danno al fascio catodico deviazioni orizzontali al variare del campo magnetizzante.

Sul fascio catodico il *campo* non agisce solo pei rocchetti ma anche per gli avvolgimenti, per cui le deviazioni avverranno nella direzione della risultante. Volendo che tali deviazioni avvengano orizzontalmente, basterà inclinare opportunamente gli assi dei rocchetti, ma nei casi nei quali ho usato il dispositivo l'azione, della quale qui si parla, era trascurabile, come risultò da esperienze preliminari fatte senza ferro.

Gli estremi dei 4 avvolgimenti e dei 2 rocchetti terminano in pozzetti di mercurio mediante i quali possono farsi le opportune connessioni. In tal modo si costituiscono due circuiti separati comprendenti:

il 1° gli avvolgimenti interni col rocchetto superiore. Tale circuito è destinato a produrre il campo *primitivo*, ossia oscillante lentamente;

il 2° gli avvolgimenti esterni col rocchetto inferiore. Esso è destinato a produrre il campo *sovrapposto*, ossia oscillante rapidamente.

L'altezza del rocchetto superiore è regolata in modo, e la figura ne indica la maniera, che le azioni dei due circuiti siano paragonabili tra loro.

Fra due punti, mantenuti a differenza di potenziale alternata, si staccano due derivazioni comprendenti:

a) il primo circuito sopra descritto con in serie un *rocchetto a reazione*, una resistenza liquida ed un amperometro;

b) il primario di un rocchetto di Ruhmkorff con in serie una resistenza liquida.

Il secondario del rocchetto ha in serie un condensatore ed uno spinterometro: in derivazione su questo trovasi altro condensatore in serie col 2° circuito sopra descritto.

Per ogni mezzo periodo della corrente alternata si hanno una o più scariche allo spinterometro ed a ciascuna di esse corrisponderanno oscillazioni elettriche nel 2° circuito, se sarà verificata la nota condizione fra resistenza, capacità ed autoinduzione.

Variando la resistenza liquida di *b* e la distanza esplosiva dello spinterometro, si può variare il numero delle scariche per ogni mezzo periodo della corrente alternata e la intensità massima delle correnti oscillatorie prodotte.

Variando la resistenza liquida di *a* ed il ferro interno al *rocchetto a reazione*, si riesce facilmente, come è noto, a mantenere costante la intensità massima della corrente magnetizzante ed a variare, entro limiti molto estesi, la *fase*, ossia il ritardo δ col quale essa segue la differenza di potenziale. Infatti poichè si ha, adottando le solite notazioni,

$$\begin{aligned} \operatorname{tg} \delta &= \frac{\omega L}{R} \\ I &= \frac{V}{\sqrt{R^2 + \omega^2 L^2}}, \end{aligned}$$

basterà evidentemente far variare ωL ed R in modo che essi sieno sempre rappresentati dai cateti di un triangolo rettangolo, la ipotenusa del quale sia costante.

In tal modo, dato un ciclo primitivo di una certa ampiezza, noi possiamo far agire in *punti determinati* e corrispondenti di ogni metà di esso, campi oscillatorî rapidi o serie di tali campi. Se l' n^a scarica corrispondente ad ogni mezzo ciclo si compie col ritardo η sulla differenza di potenziale al primario del Ruhmkorff, essa si compirà col ritardo $\zeta = \delta - \eta$ sulla corrente magnetizzante e poichè sta in noi variare δ , starà in noi variare la differenza ζ .

Con tale dispositivo, osservando come si modificano le figure sullo schermo del tubo di Braun, abbiamo il mezzo per seguire gli effetti di campi oscillanti rapidi sul ferro, sia in relazione a loro stessi (numero per ciclo, intensità massima, smorzamento, ecc.), che alla storia del ferro sul quale essi vengono ad agire, e ciò quando il ferro descrive cicli magnetici simmetrici.

E le modificazioni le possiamo osservare sia sulla solita figura che rappresenta il cielo di isteresi, sia indipendentemente dalla figura stessa, disponendo i due avvolgimenti del 1° circuito in modo da magnetizzare in senso contrario i due fasci, usando quindi il dispositivo come apparecchio differenziale.

Eccitazione delle oscillazioni.

Colla disposizione descritta le oscillazioni elettriche sono eccitate dalle scariche di un rocchetto il cui primario è alimentato da *corrente alternata*. Se non che è noto come, in tali condizioni, ad uno spinterometro in serie direttamente col secondario non si abbia, in generale, una o più delle solite scintille per ogni mezzo ciclo, come potrebbe da principio pensarsi, ma un vero e proprio *arco voltaico* che dura, secondo le circostanze, per una frazione più o meno grande del periodo.

Osservando lo spinterometro in uno specchio, ruotante intorno ad un asse parallelo alla scarica, si vedono dei nastri luminosi di lunghezza pressochè costante, separati da tratti oscuri: evidentemente quelli corrispondono a valori delle differenze di potenziale, fra gli estremi dello spinterometro, sufficientemente elevati, mentre questi corrispondono a differenze di potenziale inferiori. Aumentando la distanza esplosiva, prima di riuscire a toglier l'*arco*, cessa ogni scarica. Colla disposizione di Tesla (condensatore in derivazione sullo spinterometro) che è quella alla quale ordinariamente si ricorre quando interessa provocare oscillazioni in un circuito ben determinato, l'inconveniente non si toglie.

È evidente come, per impiegare il metodo di studio che abbiamo descritto, sia assolutamente necessario impedire la formazione dell'arco ed in casi analoghi si ricorre al soffio, sia magnetico che di un gas.

Si può riuscire ad ottenere lo stesso risultato in modo differente, togliendo cioè le condizioni sotto le quali l'arco viene a formarsi.

Fino a quando non scocca la scintilla si può considerare il secondario del Ruhmkorff come chiuso sopra una *capacità*, quella dello spinterometro e del condensatore in parallelo su questo. Al formarsi della scintilla, il secondario si chiude su sè stesso e la capacità diviene ∞ , mentre la intensità della corrente in esso si può prevedere che aumenti in modo notevole. Durante la scintilla la corrente passa traverso a questa ed il calore da essa prodotto mantiene fra gli elettrodi quel ponte di vapore incandescente che costituisce l'*arco*. Ogni mezzo che impedirà alla intensità nel secondario di assumere

valori troppo elevati sarà efficace per ostacolare la formazione dell'arco, ed il mezzo che si presenta più semplice alla mente è quello di impedire alla capacità di crescere troppo, il che si può ottenere ponendo in serie con lo spinterometro un condensatore di capacità costante. Detta c' la capacità aggiunta, c'' quella dello spinterometro e c quella dell'insieme, si avrà:

$$\frac{1}{c} = \frac{1}{c'} + \frac{1}{c''}$$

e sarà sempre

$$c \leq c'$$

È appunto adottando questo mezzo che ho ottenuto eccellenti risultati. Alla successione di nastri continui, separati da brevi tratti oscuri, ho visto,



$$d = \text{mm. } 1,00.$$



$$d = \text{mm. } 0,43.$$



$$d = \text{mm. } 0,24.$$

FIG. 2.

nello specchio rotante, sostituirsi serie bene distinte di scintille, staccate l'una dall'altra.

Il numero delle scintille per ogni serie cambia col cambiar dell'ampiezza della f. e. m. impressa e della distanza esplosiva: da una scintilla per serie sono riuscito a contarne fino a 14, il che corrisponde, poichè la corrente alternata aveva 42 periodi, a 1174 scintille per 1".

Dò alcuni saggi di fotografie (fig. 2), ottenute facendo scorrere la lastra fotografica molto rapidamente (a scatto) dinnanzi ad un obbiettivo a corto fuoco, che dava l'immagine reale della scintilla. Gli elettrodi erano di zinco colla parte affacciata avente un raggio di curvatura di 1 cm. circa. La distanza esplosiva d variava da mm. 0,24 a mm. 1. La lastra si muoveva di moto vario, quindi sulle fotografie i tratti corrispondenti ai successivi mezzi periodi sono di lunghezze differenti ma, in ogni modo, molto facilmente riconoscibili.

Le esperienze le ho fatte con differenti rocchetti e condensatori, ottenendo risultati sempre nello stesso senso.

Le considerazioni fatte *a priori* e la loro conferma sperimentale mi hanno indotto a vedere se il problema non potesse discutersi matematicamente. In ultima analisi noi siamo nel caso di un trasformatore *statico* il cui secondario, oltre ad aver *resistenza* ed *induttanza*, ha anche *capacità*: si tratta di veder come, al variare di questa, varii la corrente nel secondario stesso.

Trasformatore col secondario di capacità variabile.

Il problema generale dei trasformatori, sia statici che rotanti, è stato risolto ⁽¹⁾ ed è opportuno di richiamare qualche nozione in proposito per giungere ad espressioni che si prestino alla discussione del nostro caso.

Poniamo, all'istante t :

ε = f. e. m. impressa nel primario del trasformatore;

i_1 = intensità della corrente " " "

i_2 = intensità della corrente nel secondario "

v = differenza di potenziale al condensatore;

φ = flusso di induzione traversante ogni spira,

e tutte queste grandezze sieno *sinusoidali* con la *frequenza* $\omega = 2\pi N$, e colle *ampiezze* indicate dalle stesse lettere ma maiuscole.

Siano inoltre:

R = riluttanza del circuito magnetico, supposta costante;

r_1 = resistenza del primario;

r_2 = " " secondario;

n_1 = numero delle spire del primario;

n_2 = " " " " secondario;

c = capacità del condensatore.

Per tenere conto approssimativamente della *isteresi*, presentata dal nucleo del trasformatore, basterebbe attribuire al flusso φ una fase in ritardo su quella della forza magnetizzante (cioè della risultante di $n_1 i_1$ ed $n_2 i_2$). Ciò, sebbene non corrisponda al fenomeno nei singoli istanti, equivale al vero (come osserva il Grassi ⁽²⁾) se si considera il fenomeno nel suo complesso, e corrisponde ad ammettere che il ciclo di isteresi, anzi che avere la nota forma dell'Ewing, abbia quella di una ellissi di uguale area: basterà assegnare al ritardo di fase un valore opportuno. Tuttavia i risultati che si ottengono non sono sostanzialmente diversi, nel nostro caso, da

⁽¹⁾ Steinmetz, *Theory and Calculation of Alternating Current Phenomena*, 1898, pag. 193.

⁽²⁾ Grassi, *Elettrotecnica*, vol. 1°, pag. 383.

quelli che derivano trascurando l'isteresi e noi, per semplicità, non terremo conto di questa.

Per quanto è noto avremo le equazioni:

$$(1) \quad \varepsilon = r_1 i_1 + n_1 \frac{d\varphi}{dt} \text{ pel primario,}$$

$$(2) \quad o = v + r_2 i_2 + n_2 \frac{d\varphi}{dt} \text{ pel secondario,}$$

$$(3) \quad R\varphi = n_1 i_1 + n_2 i_2 \text{ per l'insieme.}$$

Da queste si ricava che al variare della capacità c da 0 ad ∞ le ampiezze dei vari vettori cambiano. In particolare I_1 diminuisce, raggiunge un minimo e poi aumenta, mentre I_2 e V aumentano, raggiungono un massimo e poi diminuiscono, ma per I_2 la diminuzione finale è ben lontana dal compensare l'aumento iniziale. Il valore di c che rende minimo I_1 non coincide con quello che rende massimo I_2 o V , nè i massimi di questi coincidono. Preoccupandoci solo della corrente secondaria, si vede che questa è data, in funzione di quella della f. e. m. impressa, da:

$$I_2 = E \frac{n_1 n_2 \omega^2}{\sqrt{\omega^2 \left\{ \frac{n_1^2}{c} + r_1 r_2 R \right\}^2 + \left\{ \frac{r_1 R}{c} - \omega^2 (n_1^2 r_2 + n_2^2 r_1) \right\}^2}}$$

e che segue la f. e. m. con un ritardo θ dato da:

$$\operatorname{tg} \theta = \frac{\omega \left(\frac{n_1^2}{c} + r_1 r_2 R \right)}{\frac{r_1 R}{c} - \omega^2 (n_1^2 r_2 + n_2^2 r_1)}.$$

Per $c = 0$ risulta $I_2 = 0$,

$$" \quad c = \frac{\omega^2 n_1^4 + r_1^2 R^2}{\omega^2 n_2^2 r_1^2 R} \quad " \quad " \quad = \text{massimo,}$$

$$" \quad c = \infty$$

$$I_2 = E \frac{n_1 n_2 \omega}{\sqrt{(r_1 r_2 R)^2 + \omega^2 (n_1^2 r_2 + n_2^2 r_1)^2}},$$

$$\operatorname{tg} \theta = - \frac{r_1 r_2 R}{\omega (n_1^2 r_2 + n_2^2 r_1)}.$$

La fase che assumerà in quest'ultimo caso i_2 sarà quella che compete, per $c = 0$, a v , ma con un maggiore ritardo χ , rispetto ad ε .

Una costruzione grafica rende manifesta la variazione delle varie grandezze vettoriali, quando la capacità sulla quale il secondario è chiuso vari con continuità fra i limiti estremi.

È facile vedere che i segmenti:

$$OM, ON, OV, OP$$

indicano, colle loro lunghezze, rispettivamente le ampiezze dei vettori:

$$\frac{n_1 r_2}{n_2} i_1, r_2 i_2, v, \frac{n_1 r_2}{n_2 r_1} \varepsilon$$

e cogli angoli formati fra loro le rispettive differenze di fase, e che inoltre si ha:

$$\chi = \beta - \alpha.$$

e poichè ON rappresenta $r_2 i_2$, ON rappresenterà, per la (2), v .

Ora, fissati i valori di tutte le grandezze *scalari*, esclusa la *capacità*, che entrano nelle equazioni e mantenendo costante la f. e. m., impressa al primario del trasformatore, varieranno, al variare della *capacità*, le ampiezze e fasi dei tre vettori: corrente primaria, corrente secondaria e differenza di potenziale ai serratili del secondario.

Nella figura sono tracciati in tratti e punti i luoghi geometrici, al variare di c , e quindi di γ , degli estremi dei seguenti rappresentanti i vettori, e sono indicati cogli stessi numeri i punti corrispondenti.

È da notare che nella fig. 3, che è stata tracciata con elementi dell'ordine di grandezza di quelli degli apparecchi realmente impiegati, I_1 per $c = \infty$, risulta minore di I_1 per $c = 0$ od, in altre parole, a circuito secondario chiuso l'intensità nel primario riesce minore di quella a circuito aperto. Ciò è il contrario di quanto avviene nei trasformatori industriali, e si trova facilmente che si ha

$$I_{1, c=\infty} \leq I_{1, c=0} \text{ secondo che } 2r_1 r_2 \geq \left(\frac{n_1 \omega}{R} \right)^2.$$

Sia dal calcolo, sia dalla costruzione grafica, risulta manifesto che variando la capacità da 0 ad ∞ , ossia al prodursi della scarica, l'ampiezza della intensità nel secondario da 0 assume un valore rilevante, mentre la sua fase diviene quella che competeva, per $c = 0$ alla differenza di potenziale, con un certo ritardo χ .

Il mezzo impiegato per la eliminazione dell'arco trova qui la sua completa giustificazione, ma la presente analisi ne addita anche un altro, meno generale ma che talvolta può essere utile. Infatti nel caso che si abbia una sola scarica per ogni mezzo ciclo, si può agire sul ritardo χ in modo che ad un valore di v vicino al massimo susseguia un valore di i_2 vicino al minimo: basterà far χ poco differente da 90° .

In una prossima Nota saranno dati i risultati sperimentali raggiunti col dispositivo descritto.

Fisica. — *Sul modo di comportarsi del selenio rispetto alle correnti alternanti.* Nota di A. POCHETTINO e G. C. TRABACCHI, presentata dal Corrispondente A. SELLA.

Uno dei metodi più frequentemente usati per preparare delle cellule al selenio sensibili molto alla luce, è quello ⁽¹⁾ di disporre su di un pezzo isolante (vetro, lavagna, ecc.) un doppio filo metallico e su questo sistema fondere uno strato sottile di selenio, in modo da formare come una specie di ponte fra un filo e l'altro; si porta quindi il preparato ad una temperatura di circa 190° ove si lascia per un tempo sufficiente finchè la ben nota trasformazione del selenio sia compiuta. Si ottengono in tal modo delle cellule al selenio dotate di un buon effetto fotoelettrico ⁽²⁾, che può raggiungere fino il valore 0,4.

Se fuso lo strato di selenio sulla lavagna, per esempio, lo si lascia invece dapprima raffreddare, poi lo si porta in un bagno di piombo fuso e lo si lascia infine raffreddare con questo naturalmente fino alla temperatura ordinaria, si ottengono delle cellule al selenio il cui comportamento rispetto alla luce presenta delle anomalie abbastanza interessanti; per distinguere le une dalle altre, chiameremo cellule di *prima specie* le prime preparate nel solito modo, e cellule di *seconda specie* queste ultime.

Le esperienze da noi compiute, i cui risultati ci proponiamo di esporre nella presente Nota, hanno per scopo di studiare il comportamento della resistenza elettrica, sia al buio che alla luce delle cellule di ambedue le specie, quando queste vengano fatte attraversare da una corrente alternante di voltaggio variabile a piacere. La disposizione sperimentale adottata fu scelta, come risulta dalla qui annessa figura, onde consentire:

I. Di misurare con sufficiente esattezza delle resistenze che, per le cellule da noi studiate, oscillavano nelle varie condizioni e per i diversi preparati fra poche decine e alcuni milioni di Ohm.

II. Di applicare ai serrafili della cellula per un tempo determinato una differenza di potenziale alternata variabile a piacere, però in modo noto, fra 0 e 100 Volta e subito dopo di misurare la resistenza della cellula sia al buio che alla luce.

Tale scopo venne raggiunto con una disposizione a ponte di Wheatstone della cellula C e di tre sistemi di cassette di resistenza $C'RR'$, tali che si

⁽¹⁾ L. Amaduzzi, *Il selenio*. Bologna, 1904, pag. 46.

⁽²⁾ Per effetto fotoelettrico intenderemo d'ora innanzi il quoziente fra la differenza della resistenza della cellula rispettivamente al buio e alla luce, e la resistenza al buio.

potevano misurare delle resistenze di C fino a 10,000 Ohm avendo in tutti e quattro i rami del ponte resistenze eguali; per resistenze superiori ai 10,000 Ohm si variavano i sistemi di resistenza R ed R' uno rispetto all'altro, fino a raggiungere l'equilibrio nel ponte colla minima differenza possibile fra le resistenze dei varî rami; il galvanometro G da noi usato fu uno di quelli Siemens coi magneti a campana, astatizzato in modo che le perturbazioni magnetiche prodotte dai trams elettrici della città non riuscissero

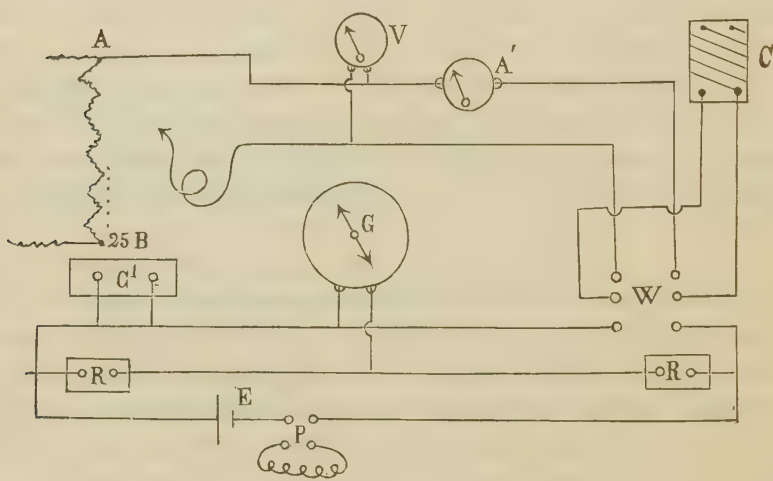


FIG. 1.

moleste; la sua resistenza è di 6000 Ohm circa, la sensibilità è di $2,10^{-10}$ Ampère.

Per lanciare nella cellula una corrente alternata di voltaggio variabile in modo noto si usò un commutatore W a bilancia, mediante il quale la cellula, dopo essere stata pel tempo voluto in comunicazione con la sorgente di corrente alternante, veniva rapidamente inserita nel ponte di Wheatstone; le variazioni del voltaggio applicato alla cellula si ottenevano spostando il contatto mobile S sul quadro di resistenza AB attraversato dalla corrente alternata stradale a 100 Volta (42 periodi al 1^s); un voltmetro V ed un amperometro A' permettevano di misurare gli elementi della corrente attraversante la cellula al selenio. Un commutatore a quattro vie P consentiva di inserire nel primo momento di ogni determinazione una resistenza di 60,000 Ohm nel ramo LM del ponte, per permettere una prima approssimazione all'equilibrio senza sottoporre il galvanometro a correnti troppo intense. La cellula C veniva situata entro una cassetta di legno a coperchio e si

poteva illuminarla mediante la luce proveniente da un arco voltaico, regolabile a mano, posto a due metri di distanza e alimentato dalla corrente alter-nante stradale a 50 Volta; sul cammino dei raggi luminosi era posto, onde evitare delle perturbazioni termiche, un opportuno refrigerante ad acqua semplice.

Le nostre cellule vennero preparate tutte su lamine di lavagna delle dimensioni di cm. 2×3 , attorno alle quali erano avvolte due spirali di filo di rame del diametro di mezzo millimetro; la distanza fra spira e spira variava fra 1 e 2 millimetri e il numero delle spire per ciascuna spirale era di sette. Scaldata la lamina di lavagna sopra una lastra di ferro, si faceva penetrare con una strisciolina di mica il selenio fuso fra le due spirali, in modo da ottenere uno strato il più possibilmente omogeneo. Per ottenere ora una cellula di *prima specie*, si metteva la cellula così preparata in una stufa ad olio di vasellina precedentemente portata a circa 200° , vi si lasciava per circa due o tre ore, quindi moderando convenientemente la fiamma a gas sotto la stufa, si lasciava raffreddare questa fino alla temperatura ordinaria lentamente in circa tre o quattro ore. Per ottenere invece quelle di *seconda specie*, si portava la cellula preparata nel modo descritto su di un foglio di amianto galleggiante in un bagno di piombo fuso colla parte ricoperta di selenio rivolta verso l'aria libera, e si lasciava poi raffreddare il bagno da sè fino alla temperatura ordinaria, il che avveniva in circa un'ora.

In tutto vennero esaminate 14 cellule delle quali quattro della *prima specie* (tre preparate da noi ed una costruita dal meccanico Müller-Uri di Braunschweig) e dieci della *seconda specie*.

Una prima differenza sostanziale di comportamento fra le due specie di cellule, si rileva subito nell'andamento della resistenza al buio a diversi intervalli di tempo dall'istante in cui vengono tolte dalla ricottura: mentre le cellule di *prima specie* presentano una resistenza determinata che in seguito si mantiene abbastanza costante, le cellule di *seconda specie*, senza che intervengano cause palesi di alterazione e senza che il loro aspetto esterno venga minimamente modificato, presentano dapprima una resistenza elevatissima che va man mano diminuendo notevolmente fino a raggiungere valori molto bassi; intanto il loro effetto fotoelettrico subisce anch'esso delle variazioni veramente rimarchevoli.

Per meglio far vedere queste variazioni *spontanee* di comportamento in queste cellule di *seconda specie*, riportiamo qui alcuni numeri raccolti in tabella:

Numero della cellula (¹)	Resistenza (²) subito dopo la ricottura Ohm	Resistenza (²) dopo 5 giorni Ohm	Resistenza (²) dopo 30 giorni Ohm	Effetto fotoelettrico dopo la ricottura	Effetto fotoelettrico dopo circa 10 giorni	Effetto fotoelettrico dopo 30 giorni
1	7.565.000	715	333	0,3	inapprezzabile	— 0,04
2	6.700.000	540	345	0,8		— 0,01
3	100.000	—	195	0,3		— 0,06
4	616.000	—	23	0,6		0,00
5	200.000	595	89	0,4		— 0,03
6	3.100.000	40.000	1.450	0,6		— 0,10
7	205.000	5.580	45	0,4		— 0,09
8	807.000	2.900	48	0,6		— 0,02
9	450.000	5.010	23	0,6		— 0,05
10	324.000	5.140	260	0,4		— 0,10

Tutte queste cellule di *seconda specie* presentano dunque una enorme diminuzione di resistenza, diminuzione che nei primi cinque giorni si compie rapidamente, poi sempre più lentamente, fino a raggiungere in circa un mese uno stato quasi stazionario. In corrispondenza l'effetto fotoelettrico da un valore positivo, corrispondente cioè ad una diminuzione di resistenza sotto l'azione della luce, passa ad un valore nullo in circa 10 giorni e finalmente dopo un mese circa, diventa *spontaneamente negativo*, corrispondente cioè ad un aumento di resistenza sotto la luce. Oltre di questa inversione dell'effetto fotoelettrico, ci sembra interessante far rilevare il valore estremamente basso della resistenza finale di alcune di queste cellule di *seconda specie*, valore che, a quanto abbiamo potuto riscontrare nell'abbondante letteratura sull'argomento raccolta dall'Amaduzzi nel suo libro citato, non venne fin qui ancora osservata in cellule di queste dimensioni.

Passiamo ora a considerare l'effetto di una corrente alternante che attraversi una cellula al selenio: generalmente abbiamo potuto constatare che una corrente alternante modifica la resistenza al buio e l'effetto fotoelettrico di tutte le cellule, siano esse di prima o di seconda specie.

Riportiamo qui senz'altro le tabelle numeriche relative a quelle cellule che abbiamo più a lungo studiate, scegliendo alcune a caso delle numerose serie di osservazioni eseguite su ciascuna cellula. In prima colonna è riportato il numero distintivo della cellula, nella seconda la resistenza iniziale, nella terza il voltaggio della corrente alternante cui vennero sottoposte le cellule per 10 secondi, nella quarta la resistenza assunta dopo tale trattamento; finalmente nella quinta e nella sesta colonna sono riportati i valori

(¹) Tutte queste cellule vennero preparate in giorni diversi.

(²) Queste resistenze si riferiscono alla cellula al buio.

dell'effetto fotoelettrico posseduto dalla cellula prima e dopo l'applicazione della corrente alternante:

Cellule di prima specie.

Numero	Resistenza iniziale Ohm	Vollaggio della corrente ω Volta	Resistenza finale Ohm	Effetto fotoelettrico	
				prima	dopo
M.U. ⁽¹⁾	40.000	100	85.000	0,50	0,70
I	7.830	100	27.000	0,14	0,47
II	8.450	50	9.000	0,19	0,23
III	660	100	2.900	0,04	0,30

Cellule di seconda specie.

2	345	100	13.300	— 0,01	0,30
3	195	100	46.000	— 0,06	0,50
5	89	100	23.000	— 0,03	0,40
6	1.450	110	5.740	— 0,10	0,10
7	44	100	3.500	— 0,09	0,19
8	48	100	17.270	— 0,02	0,60
9	22	100	12.000	— 0,04	0,50

Dall'ispezione di queste tabelle possiamo subito osservare:

I. Coll'applicazione per 10^s di una differenza di potenziale alternante di 100-110 Volta ai serrafili di una cellula al selenio, sia questa di prima o di seconda specie, la sua resistenza *aumenta*, in grado diverso da cellula a cellula, *in tutte però notevolmente*.

II. Nelle cellule di *prima specie* corrispondentemente a tale aumento di resistenza si ha *un aumento dell'effetto fotoelettrico*.

III. Nelle cellule di *seconda specie* l'effetto fotoelettrico *inizialmente negativo diventa*, dopo il passaggio della corrente alternante, *positivo*, cioè normale.

Dopo ripetute esperienze che ci diedero sempre gli stessi risultati, veniva naturale di ricercare: se quest'aumento di resistenza era stabile; se quest'aumento variava gradatamente al variare della differenza di potenziale applicata agli elettrodi della cellula; se esistesse per le cellule di seconda specie un voltaggio, diremo così, *critico*, al quale avvenisse l'inversione dell'effetto fotoelettrico; finalmente se qualunque fosse la resistenza (sempre inferiore, ben inteso, alla massima) posseduta in un dato istante da una cellula l'applicazione della corrente, ne aumentasse ancora la resistenza.

(¹) Colle lettere M. U. è indicata la cellula costruita dal meccanico Müller-Uri.

Alla prima questione rispondono esaurientemente i seguenti esempi:

Cellule di prima specie.

Numero	Resistenza iniziale	Effetto fotoelettrico iniziale	Vollaggio della corrente Ω	Resistenza subito dopo corrente	Effetto fotoelettrico subito dopo corrente	Dopo 24 ore		Dopo una settimana	
						Resistenza	Effetto fotoelettrico	Resistenza	Effetto fotoelettrico
M. U.	40.000	0,50	100	85.000	0,70	84.000	0,60	41.000	0,52
I	7.830	0,14	100	27.000	0,47	17.000	0,35	7.850	0,15
III	660	0,04	100	2.900	0,30	2.010	0,20	700	0,05

Cellule di seconda specie.

3	223	— 0,07	100	30.500	0,45	208	— 0,05	219	— 0,05
6	1.550	— 0,10	110	5.740	0,10	1.970	— 0,03	1.540	— 0,09
8	48	— 0,02	100	17.200	0,60	50	— 0,01	21	— 0,01
9	22	— 0,04	100	12.000	0,50	20	— 0,04	51	— 0,04

Come si vede, in generale tutte le cellule indistintamente ritornano alle condizioni primitive, quelle di prima specie in circa una settimana, quelle di seconda specie in poco più di 36 ore.

Riguardo alla seconda, alla terza e alla quarta questione, le numerosissime esperienze da noi continuate per circa tre mesi sopra tutte le quattordici cellule fabbricate, permettono di rispondere con sicurezza affermativamente. Esaminiamo infatti alcune delle serie ottenute:

Cellule di prima specie (¹).

Vollaggio della corrente Ω	M. U.		I		III	
	Resistenza	Effetto fotoelettrico	Resistenza	Effetto fotoelettrico	Resistenza	Effetto fotoelettrico
0	40.000	0,50	7.830	0,14	660	0,04
10	47.000	0,55	13.900	0,19	—	—
20	—	—	18.800	0,27	1.030	0,10
30	69.000	0,60	20.000	0,40	2.000	0,20
40	—	—	—	—	—	—
50	77.000	0,64	24.000	0,45	2.600	0,25
60	85.000	0,66	—	—	—	—
70	—	0,67	23.500	0,44	2.680	0,27
80	—	—	26.000	0,46	2.700	0,28
90	—	—	—	—	—	—
100	85.000	0,70	27.000	0,47	2.900	0,30

(¹) La corrente alternante venne sempre applicata per 10 secondi.

Cellule di seconda specie.

Vol- taggio	3		6		8		9	
	Resistenza	Effetto fotoelet- trico	Resistenza	Effetto fotoelet- trico	Resistenza	Effetto fotoelet- trico	Resistenza	Effetto fotoelet- trico
0	195	— 0,06	1.450	— 0,10	48	— 0,03	22	0,04
10	—	—	1.520	— 0,07	50	— 0,02	23,5	— 0,03
20	292	— 0,04	1.600	— 0,06	56	— 0,01	23,5	— 0,02
30	350	— 0,03	1.620	— 0,05	470	— 0,01	—	—
40	1.190	— 0,02	1.650	— 0,02	870	0	200	0
50	2.930	— 0,01	1.600	0	1.470	0,06	645	0,01
60	5.040	0,04	1.840	0,04	2.870	0,12	—	—
70	11.400	0,10	2.050	0,05	5.470	0,20	2.270	0,10
80	18.700	0,20	2.420	0,10	7.970	0,30	4.180	0,20
90	33.800	0,30	3.530	0,10	10.750	0,40	7.400	0,40
100	46.000	0,50	5.740	0,10	17.200	0,60	12.000	0,50

Rappresentando graficamente questi risultati, riportando sulle ascisse il voltaggio della corrente alternante applicata alla cellula e sulle ordinate i valori dell'effetto fotoelettrico corrispondente, otteniamo per le cellule di prima specie il seguente diagramma:

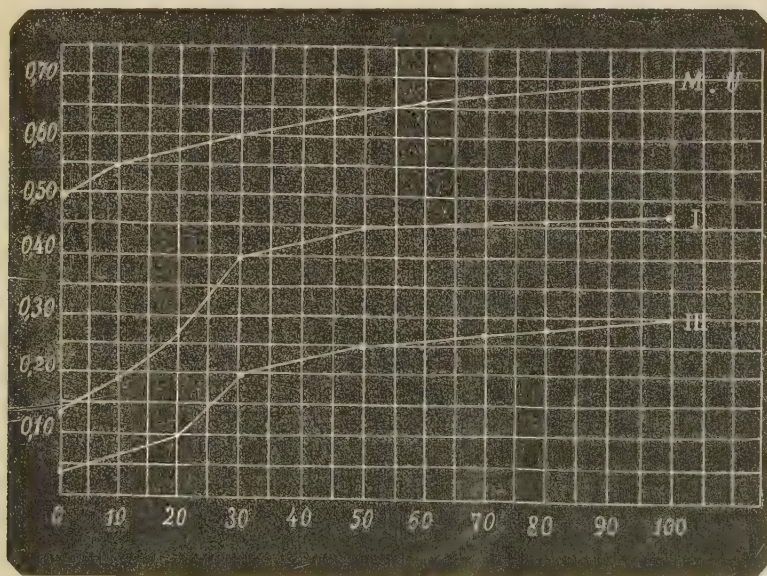


FIG. 2.

Come si vede nelle cellule I e III si ha dapprima un aumento piuttosto rapido di effetto fotoelettrico il quale poi tende quasi asintoticamente ad

un valore limite caratteristico per ogni cellula; la cellula del Müller-Uri che parte da una resistenza iniziale molto più alta e da un effetto fotoelettrico più marcato, si comporta subito come si comportano le cellule I e III da 30 Volta in su.

Per le cellule di seconda specie ecco il diagramma corrispondente ⁽¹⁾:

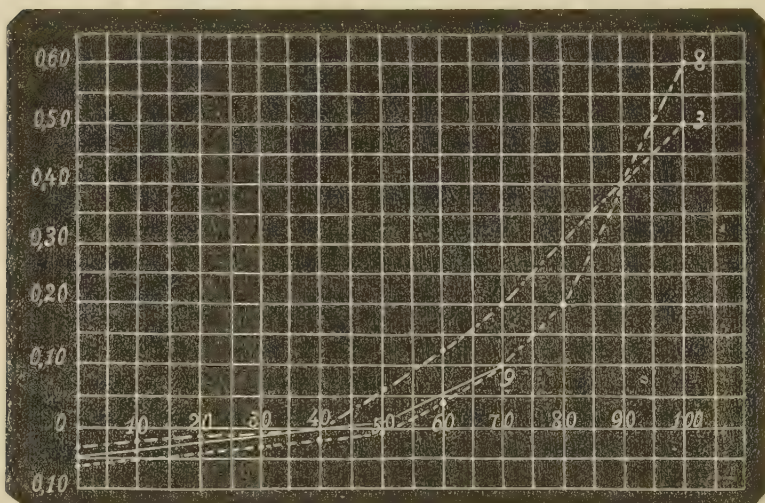


FIG. 3.

Da esso si vede benissimo che il voltaggio critico al quale l'effetto fotoelettrico si annulla, è fra i 40 e i 50 Volta, leggermente variabile da cellula a cellula; i numeri relativi alla cellula 6 non sono riportati in diagramma perchè troppo piccoli, anche per essa però l'andamento qualitativo del fenomeno è lo stesso e il voltaggio critico per essa e per tutte le altre cellule studiate s'aggira intorno ai 50 Volta.

Riassumendo quindi i risultati di queste ricerche, potremo concludere che tutte le cellule da noi esaminate presentano i seguenti fenomeni:

I. Tutte indistintamente, siano esse di prima o di seconda specie, quando vengono fatte attraversare da una corrente alternante di voltaggio successivamente crescente, aumentano di resistenza; quest'aumento di resistenza è temporaneo e la cellula ritorna allo stato primitivo in una settimana se è di prima specie, in un giorno o in un giorno e mezzo se di seconda specie.

II. Le cellule di seconda specie presentano inizialmente una resistenza molto elevata, che in un mese circa però si abbassa ad un valore marcatamente basso e pressochè costante; la trasformazione avviene spontaneamente senza che alcuna causa rilevabile intervenga.

⁽¹⁾ La curva relativa alla cellula 9 non prosegue perchè si sovrappone a quella relativa alla cellula 3.

III. Corrispondentemente a questa diminuzione notevole di resistenza l'effetto fotoelettrico gradatamente diminuisce, s'annulla e finisce per diventare negativo, si ha quindi allora un accrescimento di resistenza della cellula sotto l'influenza della luce.

IV. Man mano che la resistenza sotto l'azione della corrente alternante cresce al crescere del voltaggio di questa, l'effetto fotoelettrico cambia: nelle cellule di prima specie cresce fino a tendere ad un valore asintotico diverso da cellula a cellula: per le cellule di seconda specie nelle quali l'effetto fotoelettrico è inizialmente negativo, si nota una tendenza di questo dapprima ad annullarsi poi a diventar positivo; l'aumento è continuo in ambedue i casi, ma estremamente variabile da cellula a cellula.

V. Col ritornare della resistenza al valore primitivo, anche l'effetto fotoelettrico ritorna all'ammontare iniziale spontaneamente e nello stesso intervallo di tempo.

Chimica. — *Sulla metilenpirocatechina e alcuni suoi derivati.* Nota di EFISIO MAMELI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Sul potenziale elettrolitico di alcuni perossidi* ⁽¹⁾. Nota di ARRIGO MAZZUCHELLI e CESARE BARBERO, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

È noto che l'acqua ossigenata, sebbene sia una sostanza capace di esercitare in molti casi una energica azione ossidante, decomponendosi perfino, spontaneamente, con sviluppo di ossigeno libero, alle misure elettrometriche non mostra però un potenziale elettronegativo corrispondentemente elevato, ma esso è anzi inferiore a quello dell'ossigeno stesso. Il fenomeno, osservato per la prima volta dallo Smalee e poi dall'Ihle, dall'Haber (Zeit. anorg. Ch., 18, 1898, (40-44)), ecc., ha ricevuto in questi ultimi anni una spiegazione completa per opera dell'Haber prima (Z. f. Elektrochem., 7, 1901, (444)) e poi del Bornemann (Z. anorg. Ch., 34, 1903, (29-42)), i quali hanno mostrato che esso dipende dalla doppia capacità di reagire che possiede l'acqua ossigenata. Essa può comportarsi tanto come ossidante, trasformando, ad es., i sali ferrosi in ferrici, quanto come riducente, decomponendo ad es., gli acidi cromatico e permanganico; quello che si misura elettricamente non è il processo ossidante, perchè ciò richiederebbe elettrodi capaci di sop-

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto chimico dell'Università di Roma.

portare un alto grado di soprasaturazione rispetto all'ossigeno, ma il processo riducente, che è quello che ha luogo con liberazione di ossigeno, gas che infatti si svolge in più o meno grande abbondanza al contatto di tutti gli elettrodi che possono adoperarsi per simili misure.

Peraltro, ciò che vale per l'acqua ossigenata non si può estendere senz'altro a tutti gli altri perossidi del suo tipo, che pure sono capaci di decomorsi sotto influenze catalitiche con sviluppo di ossigeno. Nel caso, ad es., dell'acido persolforico e dell'acido di Caro, le misure elettriche ci danno un potenziale fortemente ossidante, assai superiore a quello dell'O₂ libero (Haber ⁽¹⁾, Fredenhagen ⁽²⁾, Scobai). La differenza fra i due casi dipende evidentemente dalla diversa velocità con cui in essi hanno luogo i due processi, ossidante e riducente; e poichè d'altra parte, per quanto si riferisce alle velocità di reazione, si hanno, in generale, come è noto, le più grandi differenze da composto a composto, così non ci è parso privo d'interesse l'esaminare come si comportano a questo proposito alcuni altri termini dell'interessante gruppo dei perossidi, che, per quanto sappiamo, non sono stati finora esaminati in questo senso da alcuno.

Si sa che nella nomenclatura chimica regna ancora una certa incertezza sul significato e l'uso della parola *perossidi*; ma noi, seguendo i concetti più moderni, comprendiamo sotto questo nome soltanto quelli che meglio mostrano la loro analogia coll'acqua ossigenata, o perossido di idrogeno, pel fatto che se ne possono preparare per via di doppia decomposizione e la riproducono facilmente per idrolisi. Abbiamo così studiato i perossidi di titanio, vanadio, molibdeno, tungsteno, uranio.

Il metodo sperimentale è stato quello sempre usato in simili casi. Si è cioè determinato col metodo di compensazione del Poggendorff, avendo per sorgente di elettricità un accumulatore, la forza elettromotrice di pile composte da elettrodi normali a mercurio combinati con elettrodi inattaccabili immersi nelle soluzioni dei vari perossidi. Come normale di F. E. M., si è adoperato un elemento al cadmio, e come apparecchio di riduzione a zero un elettrometro di Lippmann, del tipo a capillare ascendente, proposto dal Paschen, che è conveniente sotto ogni rapporto.

Dovunque era possibile, si sono esaminati i perossidi in soluzione acida, in soluzione alcalina, e come fluoroderivati, sapendosi che i fluoperossisali hanno spesso una posizione speciale per la loro, relativa. stabilità. Corrispondentemente all'acidità e alla diluizione delle soluzioni (perchè alcuni dei persali esaminati si sono mostrati poco solubili) abbiamo adoperato diversi elettrodi normali, cioè Hg, Hg₂ SO₄ in H₂ SO₄ $\frac{N}{1}$; Hg, Hg Cl in KCl $\frac{N}{1}$,

⁽¹⁾ Zeit. f. Elektr., 7, 1051.

⁽²⁾ Z. f. anorg. Ch., 29, 450.

Hg, Hg Cl in $KCl \frac{N}{10}$, per ridurre possibilmente le f. e. m. di contatto fra le diverse soluzioni. Trattandosi poi di dover prendere numerose misure, e a lungo, poichè spesso i potenziali variano non indifferentemente col tempo, abbiamo trovato conveniente la interposizione di un sifoncino con gelatina di agar, preparata colla soluzione dell'elettrodo normale, il quale riduce assai le possibilità d'inquinamento di quest'ultimo, soprattutto se si ha cura di stabilire le comunicazioni soltanto al momento delle misure. In tal modo, i valori assoluti dei potenziali possono essere affetti dall'errore di qualche centesimo di Volta, al più; del resto, noteremo volta per volta quale elettrodo normale fu usato.

Durante tutte le misure, il liquido era tenuto costantemente agitato da una corrente di gas inerte (CO_2); la temperatura della stanza di lavoro, abbastanza uniforme, variò solo da 15° a 20° nel corso delle esperienze, e non se ne tenne conto speciale. Come elettrodi, furono usate per lo più due lamine di platino lucido (superficie 35×63 mm. e 35×32 mm., rispettivamente) che concordavano abbastanza bene tra loro, mostrando così che la superficie adoperata era sufficientemente grande (con elettrodi troppo piccoli si hanno, come è noto, irregolarità). Dapprima si usava pure un elettrodo in platino platinato, che poi fu smesso perchè causava una troppo rapida decomposizione catalitica dei perossidi. Si adoperò poi spesso un elettrodo di oro (della superficie 52×13 mm.) in considerazione delle peculiarità osservate dall' Haber coll' H_2O_2 ; ma il suo comportamento si dimostrò abbastanza anomalo e irregolare.

È stato provato (Haber) che le cariche gassose, che non mancano mai sugli elettrodi metallici, e variano assai a seconda del trattamento di questi, hanno una influenza non indifferente sulle misure con H_2O_2 . Affinchè questa fosse almeno sempre nello stesso senso, si usava di arroventare gli elettrodi all'aria prima di immergerli nella soluzione, dove poi rimanevano indisturbati durante tutte le misure.

Dove si potè, si partì sempre da soluzioni titolate di persali puri, preparati secondo le prescrizioni dei vari autori, e controllati per lo più per analisi, o almeno con titolazioni ossidimetriche al permanganato; solo alcune soluzioni acide furono preparate per aggiunta diretta di H_2O_2 , secondo che noteremo caso per caso. Sempre poi ci si assicurò, con titolazioni eseguite di tanto in tanto, che la inevitabile decomposizione catalitica del liquido di misura (un centinaio di cm^3), non fosse progredita oltre il 10 o 20 % durante le determinazioni.

Riportiamo in forma di tabelle i risultati ottenuti, cui faremo poi seguire alcune considerazioni. I valori, secondo la proposta di Nernst, sono riferiti all'elettrodo a idrogeno posto $= O$, essendo questa la base adoperata nei più recenti studi sull' H_2O_2 .

Solfato di titanio + H_2O_2 .

Una gr. mol. di TiO_2 in 10 litri di $H_2SO_4 \frac{N}{1}$. Le quantità di H_2O_2 aggiunte sono espresse dal rapporto $\frac{TiO_3}{TiO_2}$, sapendosi che l'acqua ossigenata converte quantitativamente il biossido di titanio in perossido (Piccini, Gazz. chim. 13, (60)). La F. E. M. fu misurata adoperando l'elettrodo $Hg, Hg_2SO_4, H_2SO_4 \frac{N}{1}$. Se ne riportano i valori medi; fra gli estremi si avevano oscillazioni sino a 0,03 Volta.

$\frac{TiO_3}{TiO_2}$	9,5	12,7	17,1	44,0	48,3	98,0
	90,5	87,3	82,9	56,0	51,7	2,0
Pt lucido	— 0,839	— 0,830	— 0,849	— 0,835	— 0,831	— 0,855
Pt platinato	— 0,812	— 0,825	— 0,831	— 0,828	— 0,813	— 0,837

Fluoperossititanato ammonico (1). $TiO_2Fl_2, 3 AmFl$.

Una gr. mol. in 20 litri; la F. E. M. fu misurata coll'elettrodo $Hg, HgCl, KCl \frac{N}{10}$.

	Elettrodo Pt grande	Elettrodo Pt piccolo	Oro
Dopo 1 ora	— 0,635	— 0,635	— 0,641
" 2 "	— 0,641	— 0,619	— 0,669
" 4 "	— 0,617	— 0,614	— 0,657

Fluotitanato ammonico + H_2O_2 .

Una gr. mol. in 20 litri; la quantità di H_2O_2 aggiunta è espressa dal rapporto $\frac{TiO_2Fl_2}{TiFl_4}$, (v. oltre); la F. E. M. fu misurata coll'elettrodo al $KCl \frac{N}{10}$. Anche qua, per brevità, si riportano solo i valori medi: fra i singoli valori si hanno divergenze di 0,01 a 0,02 Volta.

$\frac{TiO_2Fl_2}{TiFl_4}$	18	50	88 (2)
	82	50	12
Elettrodo Pt grande	— 0,585	— 0,562	— 0,570
" Pt piccolo	— 0,582	— 0,560	— 0,572
Oro	— 0,517	— 0,544	— 0,591

(1) Piccini, Gazz. chimica, 14, (39).

(2) Il primo e l'ultimo miscuglio furon preparati per aggiunte successive di H_2O_2 a una stessa soluzione di fluotitanato: il secondo ($\frac{TiO_2Fl_2}{TiFl_4} = \frac{50}{50}$) fu preparato con solu-

Pervanadato ammonico. Am Vd O_4 (1).

Una gr. mol. in 20 litri; la F. E. M. fu misurata rispetto all'elettrodo al $\text{KCl } \frac{\text{N}}{10}$. Riportiamo alcuni dei valori osservati.

		Elettrodo Pt grande	Elettrodo Pt piccolo	Oro
Dopo	1 ora	— 0,786	— 0,784	— 0,625
"	4 "	— 0,778	— 0,766	— 0,619
"	10 "	— 0,771	— 0,758	— 0,621

Acido molibdosolforico $+ \text{H}_2 \text{O}_2$.

Una gr. mol. di Mo O_3 in 10 litri di $\text{H}_2 \text{SO}_4 \frac{\text{N}}{1}$, che contenevano una quantità equivalente di $\text{H}_2 \text{O}_2$. La F. E. M. fu misurata rispetto all'elettrodo Hg , $\text{Hg}_2 \text{SO}_4$, $\text{H}_2 \text{SO}_4 \frac{\text{N}}{1}$.

		Elettrodo Pt grande	Elettrodo Pt piccolo	Oro
Dopo	1 ora	— 1,015	— 1,015	— 1,034
"	5 "	— 1,006	— 1,023	— 1,040
"	8 "	— 1,025	— 1,008	— 1,057

Permolibdato ammonico $3 (\text{Am}_2 \text{O})$, 5Mo O_3 , $2 \text{Mo O}_4 + 6 \text{H}_2 \text{O}$ (2).

La soluzione fu fatta $\frac{\text{N}}{5}$ rispetto all'ossigeno attivo titolabile al permanganato; la F. E. M. fu determinata mediante l'elettrodo Hg , Hg Cl , $\text{KCl } \frac{\text{N}}{1}$.

		Elettrodo Pt grande	Elettrodo Pt piccolo	Oro
Dopo	1 ora	— 0,841	— 0,832	— 0,852
"	5 "	— 0,832	— 0,841	— 0,832
"	10 "	— 0,827	— 0,827	— 0,824

Fluoperossimolibdato potassico $\text{MoO}_3 \text{Fl}_2$, $2 \text{KFl} + \text{H}_2 \text{O}$ (3).

Una gr. mol. in 15 litri. La F. E. M. fu determinata coll'elettrodo Hg , Hg Cl , $\text{KCl } \frac{\text{N}}{10}$.

zione nuova. Queste misure mostrano la poca attendibilità dei valori dell'elettrodo di oro, il cui potenziale, dapprima assai meno ossidante di quello del platino, col soggiornare a lungo nella soluzione giunse perfino a superarlo: l'oro, cioè, costituisce elettrodi che si mettono solo lentamente in equilibrio col liquido circostante.

(1) Scheurer, Z. anorg. Ch., 16, (294).

(2) Muthmann e Nagel, Z. anorg. Ch., 17, (77).

(3) Piccini, Z. anorg. Ch., 1, (152).

		Elettrodo Pt grande	Elettrodo Pt piccolo	Oro
Dopo	1 ora	— 0,933	— 0,933	— 0,897
"	3 "	— 0,909	— 0,909	— 0,868
"	15 "	— 0,881	— 0,881	— 0,850

Fluoperossimolibdato

in presenza di fluossimolibdato potassico normale.

Miscuglio a volumi uguali della soluzione precedente con altra, contenente in 15 litri una gr. molecola di $\text{Mo O}_2 \text{ Fl}_2$, $2\text{KFl} + \text{H}_2\text{O}$.

		Elettrodo Pt grande	Elettrodo Pt piccolo	Oro
Dopo	$\frac{1}{2}$ ora	— 0,920	— 0,920	— 0,841
"	4 "	— 0,889	— 0,889	— 0,835
"	6 "	— 0,872	— 0,872	— 0,830

Pertunstato sodico $\text{Na}_2 \text{W}_2 \text{O}_9 + 6\text{H}_2\text{O}$ (1).

Soluzione $\frac{\text{N}}{5}$ rispetto all'ossigeno attivo. La F.E.M., fu determinata coll'elettrodo al $\text{KCl } \frac{\text{N}}{1}$.

		Elettrodo Pt grande	Elettrodo Pt piccolo	Oro
Dopo	1 ora	— 0,746	— 0,729	— 0,699
"	3 "	— 0,733	— 0,736	— 0,687
"	7 "	— 0,733	— 0,730	— 0,699

Acido pertunstico.

Un gr. equivalente (rispetto all'ossigeno attivo) di pertunstato sodico in 10 litri di $\text{H}_2 \text{SO}_4 \frac{\text{N}}{1}$. La F.E.M. fu misurata coll'elettrodo Hg , Hg_2SO_4 , $\text{H}_2 \text{SO}_4 \frac{\text{N}}{1}$.

		Elettrodo Pt grande	Elettrodo Pt piccolo	Oro
Dopo	1 ora	— 0,891	— 0,894	— 0,970
"	4 "	— 0,881	— 0,886	— 0,952
"	15 "	— 0,865	— 0,865	— 0,947

Fluoperossitunstato potassico $\text{WO}_3 \text{ Fl}_2$, $2\text{KFl} + \text{H}_2\text{O}$ (2).

Una gr. mol. in 15 litri acqua. La F.E.M. fu misurata coll'elettrodo Hg , Hg Cl , $\text{KCl } \frac{\text{N}}{10}$.

		Elettrodo Pt grande	Elettrodo Pt piccolo	Oro
Dopo	1 ora	— 0,787	— 0,779	— 0,824
"	6 "	— 0,763	— 0,761	— 0,813
"	12 "	— 0,751	— 0,746	— 0,797

(1) Pissarjewski, Z. anorg. Ch., 24, (112).

(2) Piccini, Z. anorg. Ch., 2, (22).

Acido peruranico.

Una gr. molecola di UO_3 in 20 litri di $\text{H}_2\text{SO}_4 \frac{\text{N}}{1}$ in presenza dell' H_2O_2 necessario a formare UO_4 . La F.E.M. fu misurata coll'elettrodo ad $\text{H}_2\text{SO}_4 \frac{\text{N}}{1}$.

		Elettrodo Pt grande	Elettrodo Pt piccolo	Oro
Dopo	1 ora	— 0,788	— 0,788	— 0,902
"	3 "	— 0,793	— 0,793	— 0,893
"	15 "	— 0,802	— 0,802	— 0,893

Peruranato ammonico.

Questo sale fu preparato secondo le prescrizioni del Fairley (¹), ma il sale aranciato così ottenuto era solo scarsamente solubile nell'acqua. Inoltre la soluzione relativa, che era appena $\frac{0,37}{10}$ N rispetto all'ossigeno attivo, conteneva i vari componenti in una proporzione non molto diversa da quella voluta dalla formula Am_2UO_9 (²). Ne fu misurata la F.E.M. mediante l'elettrodo al $\text{KCl} \frac{\text{N}}{10}$.

		Elettrodo Pt grande	Elettrodo Pt piccolo	Oro
Dopo	1 ora	— 0,557	— 0,540	— 0,529
"	3 "	— 0,540	— 0,534	— 0,509
"	15 "	— 0,501	— 0,501	— 0,427

Acqua ossigenata $\frac{\text{N}}{10}$ in $\text{H}_2\text{SO}_4 \frac{\text{N}}{1}$.

La F.E.M. fu misurata coll'elettrodo Hg , Hg_2SO_4 , $\text{H}_2\text{SO}_4 \frac{\text{N}}{1}$.

		Elettrodo Pt grande	Elett. Pt piccolo	Elett. platinato	Oro
Dopo	1 ora	— 0,809	— 0,805	— 0,827	— 0,818
"	10 "	— 0,805	— 0,809	— 0,813	— 0,813

Acqua ossigenata $\frac{\text{N}}{10}$ in $\text{KCl} \frac{\text{N}}{10}$.

L'acqua ossigenata usata era *Perhydrol Merck*; la F.E.M. fu misurata coll'elettrodo al $\text{KCl} \frac{\text{N}}{10}$.

		Elettrodo Pt grande	Elettrodo Pt piccolo	Oro
Dopo	15'	— 0,642	— 0,642	— 0,692
"	2 ore	— 0,646	— 0,646	— 0,678

(¹) Fairley, Jour. Ch. Soc., 1, 1877, (135).

(²) Cfr. Mazzucchelli e Barbero, Rend. Soc. Chim. Roma, 24 giugno 1906.

Acqua ossigenata $\frac{N}{5}$ in $NH_3 \frac{N}{10}$.

Il titolo dell' H_2O_2 si riferisce solo ai primi momenti, perchè a contatto degli elettrodi si decomponessa interamente nello spazio di 2 a 3 ore. La soluzione era inoltre $\frac{N}{10}$ rispetto al KCl ; si usò l'elettrodo al $KCl \frac{N}{10}$.

	Elettrodo Pt grande	Elettrodo Pt piccolo	Oro
Dopo 10'	— 0,236	— 0,236	— 0,222
" 40'	— 0,222	— 0,222	— 0,211
" 1 ^h ,30'	— 0,228	— 0,228	— 0,215

Acqua ossigenata $\frac{N}{5}$ in carbonato ammonico $\frac{N}{10}$.

Stesse osservazioni; la soluzione era $\frac{N}{10}$ rispetto al KCl .

	Elettrodo Pt grande	Elettrodo Pt piccolo	Oro
Dopo 5'	— 0,380	— 0,393	— 0,464
" 10'	— 0,403	— 0,403	— 0,452
" 15'	— 0,413	— 0,408	— 0,467 .

In una seconda Nota discuteremo brevemente i risultati numerici qui riportati.

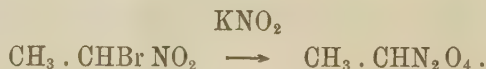
Chimica. — *Su un nuovo metodo di preparazione dei cosiddetti dinitroidrocarburi primari* (¹). Nota di GIACOMO PONZIO, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

I.

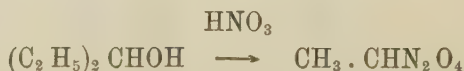
Parte teorica.

I metodi di preparazione finora conosciuti dei cosiddetti *dinitroidrocarburi primari* $R \cdot CHN_2O_4$ consistono:

1.° Nell'azione del nitrito potassico sui monobromonitroidrocarburi, per es.:



2.° Nell'azione dell'acido nitrico sugli alcoli secondari, p. es.:

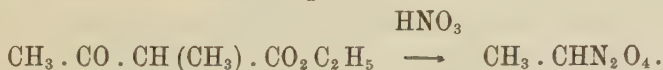


(¹) Lavoro eseguito nell'Istituto chimico della R. Università di Torino.

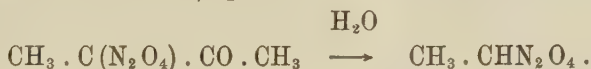
sui chetoni, p. es.:



e sugli eteri monoalchilacetacetici, p. es.:

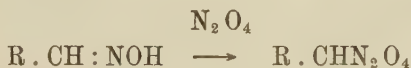


3.° Nell'azione dell'acqua (o meglio degli idrati alcalini) sugli acildinitroidrocarburi (i quali a loro volta si ottengono dagli isonitrosochetoni per azione del tetrossido di azoto), p. es.:



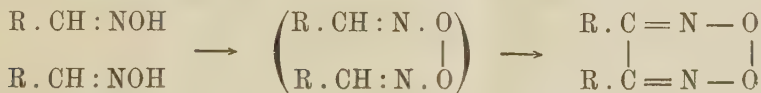
Queste reazioni servono però soltanto per preparare i dinitroidrocarburi della serie alifatica, salvo l'ultima, colla quale potrei ottenere, con un procedimento assai lungo ⁽¹⁾, anche il fenildinitrometano $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHN}_2\text{O}_4$, che è l'unico dinitroidrocarburo primario solido conosciuto.

Espongo ora un metodo molto semplice e conveniente col quale si possono ottenere dinitroidrocarburi primari contenenti un radicale aromatico anche complesso e che sarebbe difficile od impossibile di preparare colle reazioni sopracitate. Esso consiste nell'azione del tetrossido di azoto sulle aldossime in soluzione eterea:



e col suo impiego ho già potuto ottenere: dalla benzaldossima il fenildinitrometano $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHN}_2\text{O}_4$; dalla p-toluilaldossima il p-tolildinitrometano $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHN}_2\text{O}_4$; dall'anisaldossima l'anisildinitrometano $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHN}_2\text{O}_4$ e dalla piperonalaldossima il piperonildinitrometano $\text{CH}_2\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CHN}_2\text{O}_4$.

I risultati delle esperienze che mi hanno condotto alla nuova reazione di cui sopra, mi permettono inoltre di rettificare quanto si trova riferito nella maggior parte dei trattati di chimica organica riguardo all'azione del tetrossido di azoto sulle aldossime aromatiche. Si ammette infatti generalmente, che si formino i perossidi delle diossime, passandosi, come prodotto intermedio pei perossidi delle aldossime ⁽²⁾:



⁽¹⁾ Gazz. chim. 31, II, 133 (1901).

⁽²⁾ Per es. nel *Roscoe-Schorlemmer's Lehrbuch der Chemie, VII Band, von I. W. Brühl*, a pag. 1269 è detto: « come Beckmann e Scholl trovarono, le aldossime si trasformano per azione del tetrossido di azoto nei perossidi delle diossime »; e nel suo

ed anzi questa reazione è data come un metodo generale di preparazione dei perossidi delle diossime degli α -dichetoni.

Invece la formazione di questi perossidi che Scholl ⁽¹⁾ credette di poter dedurre da esperienze fatte da Beckmann ⁽²⁾ colla sola benzaldossima (e coll'impiego dell'anidride nitrosa, anzichè del tetrossido di azoto) e che fu poi, senza fondamento alcuno, estesa a tutte le aldossime (per quanto queste non siano mai state studiate e manchino quindi esperienze in proposito) *non è che una reazione secondaria la quale ha luogo soltanto in alcuni casi.*

Ed in realtà, delle aldossime che finora ho studiato, danno il perossido della diossima corrispondente, e solo in piccola quantità, la benzaldossima e la p-toluilaldossima; l'anisaldossima ne dà appena una traccia, mentre la piperonalaldossima non ne dà affatto: *tutte, per contro, trattate con tetrossido di azoto in soluzione eterea, danno il dinitroidrocarburo primario corrispondente.*

Inoltre, se invece di far agire sulla benzaldossima e sulla p-toluilaldossima una sola molecola di tetrossido, se ne fanno agire due, si formano esclusivamente fenildinitrometano e p-tolildinitrometano e non risulta traccia di perossido.

Per ottenere i cosidetti dinitroidrocarburi primari col mio metodo conviene operare nel seguente modo: si scioglie l'aldossima (una molecola) in etere anidro e si tratta con una mol. di tetrossido di azoto (due mol. nel caso della benzal- e della p-toluilaldossima). Il liquido si colora prima in bruno, poi in verde e tosto si inizia lo sviluppo di un gas incolore (protossido di azoto?). La reazione si modera all'inizio raffreddando in ghiaccio, poi prosegue regolare alla temperatura ordinaria. Dopo circa un'ora, cioè quando la soluzione ha assunto un colore giallognolo, la si lava con poca acqua, indi la si agita con una soluzione di idrato sodico al 5 %. Il liquido alcalino, che contiene disciolto allo stato di sale sodico il dinitroidrocarburo, si lava ancora con etere, poi lo si priva di questo mediante una corrente di aria, quindi lo si raffredda in ghiaccio e lo si acidifica con acido solforico al 10 %. Il dinitroidrocarburo si separa così senz'altro solido e quasi puro, e rappresenta il 70-75 % dell'aldossima impiegata.

Riguardo alla costituzione dei composti $R \cdot CHN_2O_4$, che comunemente son detti *dinitroidrocarburi primari*, ho già in una Nota precedente ⁽³⁾

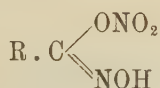
libro *Heterocyklische Verbindungen* E. Wedekind dice, a pag. 415: « le aldossime (2 mol.) sono trasformate dal tetrossido di azoto in perossidi di diossime, passando come prodotti intermedi pei perossidi delle aldossime stesse ».

⁽¹⁾ Berichte, 22, 1588 (1889).

⁽²⁾ Berichte, 23, 3496 (1890).

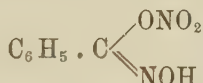
⁽³⁾ Gazz. chim. 33, I, 412 (1903).

esposte le ragioni per le quali ritengo si debbano considerare come *acidi nitroidrossamici*:



e ciò perchè essi contengono: un solo nitrogruppo, un solo atomo di azoto legato direttamente al carbonio, un solo atomo di ossigeno unito direttamente al carbonio, ed un gruppo ossimico. Ed attualmente posso aggiungere: il colore perfettamente bianco dei derivati contenenti un radicale aromatico che finora non erano stati ottenuti.

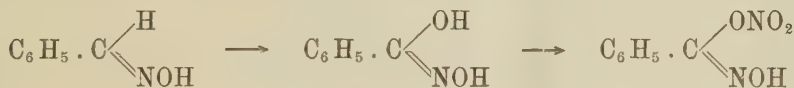
Il cosidetto fenildinitrometano $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHN}_2\text{O}_4$ sarebbe quindi acido benzonitroidrossamico:



e la sua formazione dalla benzaldossima si potrebbe spiegare ammettendo che il tetrossido di azoto agisca su questa sostituendo l'atomo di idrogeno direttamente legato al carbonio col gruppo $\text{O} \cdot \text{NO}_2$:



ovvero trasformandola prima in acido benzydrossamico:



il quale fu effettivamente riscontrato da Bamberger (1) fra i prodotti di ossidazione della benzaldossima col reattivo di Caro.

Mi riservo però di tornare su questo argomento non appena avrò finito alcune esperienze che ho in corso sul comportamento dei derivati della benzaldossima verso il tetrossido di azoto.

(1) Berichte 33, 1781 (1900) e 34, 2033 (1901).

Chimica. — *Contributo allo studio dell'isomorfismo fra selenio e tellurio* ⁽¹⁾. Nota dei dott.ⁱ GIOVANNI PELLINI e GIOVANNI VIO, presentata dal Corrispondente R. NASINI.

Un altro punto controverso della questione dell'isomorfismo fra selenio e tellurio ⁽²⁾ è quella che riguarda i due elementi allo stato metallico cristallino.

Il selenio esiste in più modificazioni allotropiche, che secondo l'estesissimo studio del Saunders ⁽³⁾ sono:

1. Il selenio liquido che si distingue in tre varietà: selenio vetroso, selenio amorfo e selenio colloidale.

2. Il selenio cristallino rosso che si distingue in due varietà entrambe monocline ⁽⁴⁾.

3. Il selenio cristallino grigio o metallico appartenente al sistema esagonale. Alcuni autori ⁽⁵⁾ ammettono anche che esistano due varietà di cui una esagonale romboedrica, l'altra rombica, e che lo rassomiglia alla forma rombica dello zolfo.

Benchè il Saunders ⁽⁶⁾ neghi l'esistenza di queste due varietà, pure ne abbiamo una conferma nel fatto trovato dal Ringer ⁽⁷⁾ che i cristalli misti di selenio e zolfo della serie monoclina contenenti da 0-27 atomi per cento di selenio, formantesi dai miscugli fusi, si trasformano in cristalli misti rombici ad una temperatura compresa fra 95,5° e $\pm 75^\circ$, e che i cristalli misti (Se e S) ottenuti alla ordinaria temperatura e contenenti 0 — ± 10 atomi per cento di selenio appartengono alla serie rombica.

Sul tellurio abbiamo pure degli studi i quali ci dimostrano che esiste in diverse forme allotropiche ⁽⁸⁾:

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Padova diretto dal prof. Nasini.

⁽²⁾ Vedi le due precedenti note di G. Pellini sullo stesso argomento. Questi *Rendiconti*, 1° sem., 1906, pag. 629 e 711.

⁽³⁾ *Journal of physical Chemistry*, vol. IV, 423 (1900).

⁽⁴⁾ Muthmann, *Zeit. für Kryst.*, 17. 336.

⁽⁵⁾ Fröbel, *An. Ph. Chem. Pogg.*, 49. 590 (1840) e Fabre, *Ann. Ch. Ph.* (6), 10. 472 (1887).

⁽⁶⁾ *Loc. cit.*

⁽⁷⁾ *Zeit. für anorg. Chemie*, 32. 183 (1902).

⁽⁸⁾ Moissan, *Traité de Chemie minérale*, I, pag. 502.

1. Tellurio cristallino. Appartiene al sistema esagonale: esiste secondo Beljankine ⁽¹⁾ in diverse modificazioni.

2. Tellurio amorfo.

3. Tellurio colloidale.

Muthmann ⁽²⁾ ritiene che il tellurio cristallino e la modificazione metallica del selenio (esagonale) sono fra loro isomorfi per la notevole concordanza nei valori angolari dei cristalli, ed a conferma dell'isomorfismo dei due elementi cita l'analisi del Foullon ⁽³⁾ che trovò nel tellurio cristallino di Faczebaja il 5,8 % di selenio, e l'analisi di Dana e Wells ⁽⁴⁾ che trovarono nel tellurio grigio-nero dell'Honduras il 70,69 % di tellurio ed il 29,31 % di selenio. Questo minerale assai puro, e denominato « selentellurio » presenta la sfaldatura secondo il prisma a 60°, cosicchè verosimilmente appartiene al sistema esagonale. Il Muthmann ⁽⁵⁾ ritiene che il tellurio e selenio in natura si trovino come miscuglio isomorfo: così i cristalli di Faczebaja concordano nell'abito coi cristalli di selenio da lui osservati, e, come questi, si mostrano mancanti della base, che qualche volta si rinviene nei cristalli di tellurio.

A queste affermazioni del Muthmann il Retgers ⁽⁶⁾ muove una forte critica. In primo luogo egli fa osservare che notoriamente quasi tutti gli elementi cristallizzano regolari od esagonali, e si riscontrano spesso le forme di romboedro prossime al cubo, ossia del rapporto $1 : \sqrt[3]{\frac{3}{2}}$; perciò non è lecito affermare che tellurio e selenio sono per la loro forma cristallina isomorfi, perchè lo dovrebbero pure essere con molti altri elementi, come: osmiridio, zinco, arsenico, antimonio e bismuto, che per una somma di carattere chimici e fisici non si possono ritenere isomorfi col tellurio. In secondo luogo egli afferma ⁽⁷⁾ che anche il rinvenimento in natura di cristalli di tellurio contenenti selenio non è una prova sufficiente di isomorfismo. I minerali contengono in generale delle inclusioni. L'analisi dei cristalli di Faczebaja dimostra come questi contengano, oltre al tellurio e selenio, anche il 12,4 % di pirite di ferro, e 1,1 % di quarzo. Perchè dunque si deve ritenere che silice e pirite siano mescolate meccanicamente, e solo tellurio e selenio formino miscuglio isomorfo? La ragione non varrebbe nel caso del minerale dell'Honduras, che si dimostrò purissimo all'analisi; pur tuttavia quando un minerale non è trasparente, come è il caso dei cristalli tellurio-selenio, è assai arrischiata

(1) Bulletin. Soc. Ch. 465 (1902).

(2) Loc. cit. pag. 356.

(3) Jahrb. Mineral, 1885, I, 371.

(4) Sill. Am. I. [3] 40. 78; Chem. Centr. 1890, 2, 264.

(5) Zeit. für phys. Chemie, 8. 396 (1890).

(6) Zeit. für phys. Chemie, 9. 400 (1891).

(7) Loc. cit., pag. 402.

l'affermazione che si tratti di un miscuglio meccanico o di un miscuglio isomorfo. L'unico saggio che può decidere della questione è la prova di corrosione con gli acidi, la quale dice che generalmente i minerali non trasparenti sono straordinariamente inomogenei. Che se si rinvenisse in natura dello zolfo trasparente, bruno, contenente tellurio, come si è rinvenuto dello zolfo trasparente bruno contenente selenio, si avrebbe una prova decisa dell'unione intima degli elementi come miscela isomorfa, e non come inclusione meccanica, e si avrebbe con ciò un esempio soddisfacente di miscuglio isomorfo fra tellurio e zolfo ⁽¹⁾.

Infine il Retgers ⁽²⁾ a maggior sostegno della sua tesi ha dimostrato come lo zolfo e tellurio sciolti nel ioduro di metilene, cristallizzano separati sotto il campo del microscopio. La prova col selenio non si può fare a causa della colorazione scura di entrambi. Questa prova del Retgers non ha alcun valore, perchè tanto il Muthmann ⁽³⁾ come il Gutbier ⁽⁴⁾ hanno dimostrato che il tellurio si combina con lo iodio del ioduro di metilene.

Per ciò che riguarda la discussione fra il Muthmann ed il Retgers, noi riteniamo con quest'ultimo che la sola forma cristallina non è indizio sufficiente di isomorfia fra tellurio e selenio, data la tendenza degli elementi a cristallizzare nelle forme di maggior simmetria, cosicchè il riscontrarsi spesso di forme romboedriche e di romboedri prossimi al cubo è più una proprietà indipendente degli elementi, che non la conseguenza di analogie morfologiche.

Un buon appoggio a sostegno dell'isomorfismo lo avrebbe il Muthmann nei minerali di tellurio, ma senza altre prove, fra le quali quella rilevata dal Retgers, l'affermazione del Muthmann non ha valore probativo.

Le ricerche sperimentali riferite in questa Nota tendono appunto a stabilire se selenio e tellurio formano miscuglio isomorfo od isodimorfo, oppure danno luogo ad una combinazione chimica. Il metodo da noi scelto per questo scopo è quello di seguire l'andamento della curva di solidificazione dei due elementi, metodo che si è mostrato assai opportuno per mettere in evidenza le relazioni esistenti fra le miscele binarie in genere.

Un esempio assai bello noi l'abbiamo già nel lavoro del Ringer ⁽⁵⁾ sopra i cristalli misti di selenio e zolfo, che mette in evidenza tutte le diverse relazioni isomorfogene esistenti fra i due elementi e già riscontrate per altra via.

È inutile far osservare come la dimostrazione anche della più completa isomorfia degli elementi tellurio e selenio non avrebbe un valore molto grande, se non fosse appoggiata dalla isomorfia assai probabile nelle forme ossigenate:

(1) Retgers, *Zeit. für anorg. Chemie*, 12. 105.

(2) *Zeit. phys. Chemie*, 12. 593.

(3) *Zeit. anorg. Chemie*, 10. 218.

(4) *Zeit. anorg. Chemie*, 32. 42.

(5) *Zeit. anorg. Chemie*, 32. 183

il selenio e lo zolfo che sono completamente isomorfi nelle forme ossigenate, non lo sono che in grado assai minore come elementi in causa della polimorfia: pur tuttavia in una questione così complessa come quella del tellurio, abbiamo ritenuto opportuno di mettere in evidenza qualsiasi relazione che contribuisca alla risoluzione dell'arduo problema.

PARTE SPERIMENTALE.

Il tellurio ed il selenio di cui ci siamo serviti nelle nostre determinazioni vennero purificati con tutta cura. Il tellurio puro del commercio venne trasformato in nitrato basico, da questo si ottenne il tellurio per precipitazione con anidride solforosa. Il precipitato ben lavato ed asciugato venne fuso in corrente d'idrogeno, e poi distillato tre volte nel vuoto.

Il selenio venne ricavato da dell'acido selenico preparato secondo il metodo di Thomsen ⁽¹⁾, per trattamento con acido cloridrico e precipitazione con anidride solforosa. Il precipitato venne di nuovo sciolto in acido nitrico, ripresa la soluzione con acido cloridrico, concentrato e separato il selenio con anidrida solforosa. Poi venne fuso in corrente di idrogeno e distillato tre volte nel vuoto.

L'apparecchio per determinare i punti di solidificazione dei vari miscugli, consisteva in una provetta in vetro poco fusibile, entro cui si metteva il miscuglio, avente nel centro il termometro, protetto dalla lega da una piccola guaina di vetro sottile: lo spazio fra la guaina ed il termometro era riempito da platino finamente diviso. La provetta era poi racchiusa in un'altra più vasta, per modo da costituire un bagno ad aria, ed il tutto era immerso in un vasto crogiuolo di ferro pieno di sabbia. L'irradiazione calorifica di tutto il sistema veniva protetta da un largo manicotto di terra refrattaria.

La quantità delle miscele metalliche adoperate era tale da coprire abbondantemente il bulbo del termometro. L'ossidazione dei metalli veniva impedita per mezzo di una lentissima corrente di anidride carbonica.

In principio abbiamo tentato di procedere alla determinazione dei punti di fusione: si riscaldava lentamente il crogiuolo di ferro, e si seguiva l'andamento del termometro immerso nella lega di pari passo all'andamento di un altro termometro immerso nel bagno di sabbia, per garantirci del regolare aumento della temperatura. Questo metodo però non ci ha portato ad alcun risultato: non abbiamo mai ottenuto alcun arresto di temperatura, o solo dei rallentamenti assai indecisi.

Invece buoni risultati ci vennero forniti dalla determinazione della temperatura di solidificazione. I vari miscugli vennero fusi nel bagno descritto,

(¹) *Berichte chem. Gesell.*, 2. 598 (1869).

e tenuti due o tre ore a circa 100 gradi più in su del loro supposto punto iniziale di solidificazione; poi si lasciò diminuire la temperatura lentissimamente, mantenendo soltanto accesa sotto il bagno una piccola fiamma. Poichè il decrescimento di temperatura del bagno è sempre rimasto regolare e costante in tutte le determinazioni, le variazioni segnate dal termometro immerso nelle leghe corrispondono realmente a cambiamenti avvenuti nelle leghe stesse all'atto della solidificazione, e sono per le varie leghe esattamente confrontabili. Questo metodo non si presta che per leghe contenenti quantità atomiche di tellurio superiori al 20 %: queste leghe nella solidificazione assumono subito una forma cristallina decisa.

Invece per le leghe a tenore atomico di tellurio inferiore al 20 %, e per il selenio solo si adottò un altro metodo, poichè la massa rimane pastosa lungo tempo durante il raffreddamento, e non si hanno perciò indicazioni termometriche decise.

Il selenio o le leghe venivano fatte aderire in una certa quantità al bulbo del termometro: poi il termometro con la sostanza aderente veniva immerso in un bagno d'aria alla temperatura di 125 gradi per una giornata intera, per garanzia che la massa avesse assunto la struttura cristallina. Allora il termometro si immergeva in una provetta di vetro sottile, e questa in un bagno a temperatura costante, e di una ventina di gradi superiore al possibile punto finale di fusione delle leghe, e si leggeva il termometro notando il principio e la fine della fusione.

In tutte le determinazioni le letture termometriche venivano fatte ogni mezzo minuto.

Ci siamo serviti di un termometro che segna fino a 540°, in vetro di Jena, riempito di anidride carbonica, con scala divisa di cinque in cinque gradi, ma tale da permettere di determinare con sufficiente esattezza l'intervallo di un grado. La scala venne controllata determinando il punto 100°, il punto 218° (temperatura di ebollizione della naftalina), ed il punto 445° (temperatura di ebollizione dello zolfo). Inoltre, dopo ogni operazione veniva controllato il punto 100°.

I diversi miscugli venivano stabiliti con quantità esattamente pesate di tellurio e selenio in polvere; si mescolava ben bene e poi si fondeva: dopo la determinazione il miscuglio veniva di nuovo polverizzato e mescolato prima di procedere ad un'altra operazione. Dopo l'ultima determinazione la composizione della lega veniva controllata dall'analisi.

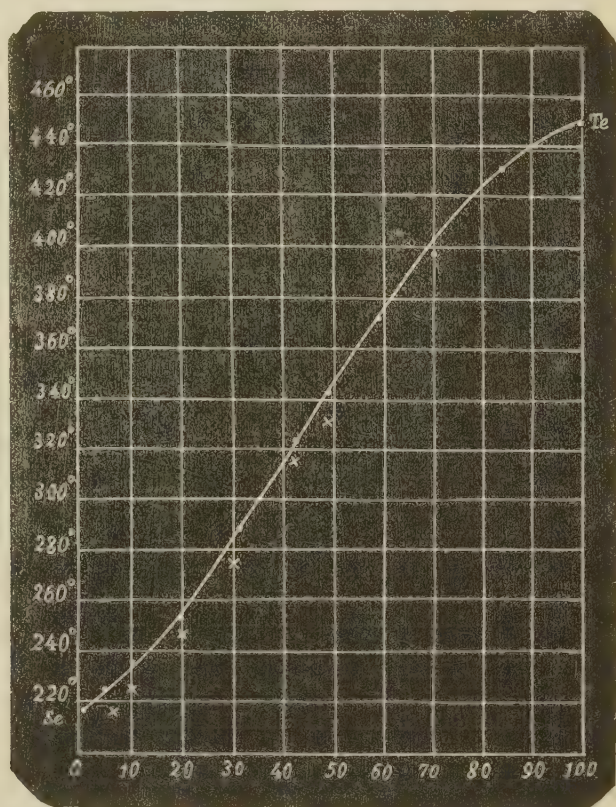
Nella seguente tabella sono raccolti i risultati:

Percentuali atomiche in tellurio nel miscuglio	Principio della fusione	Media	Fine della fusione	Media
0	217°	217°	219°	219°
5	1 ^a esp. 218,5°	219°	225,7°	225,4°
—	2 ^a " 218°		224,1°	
—	3 ^a " 220,5°		226,5°	
10	1 ^a " 225°	224°	238,4°	236,9°
—	2 ^a " 223,2°		237,2°	
—	3 ^a " 224°		235,0°	
	Fine della solidificazione	Media	Principio della solidificazione	Media
20	1 ^a esp. —	—	258,4°	255,7°
—	2 ^a " 247°	217°	253°	
30	1 ^a " 277°	277,2°	288°	287,2°
—	2 ^a " 277°		287°	
—	3 ^a " 280°		287°	
—	4 ^a " 275°	316° ?	287°	323°
42	1 ^a " 316° ?		323°	
—	2 ^a " —	—	323°	343,4°
49	1 ^a " —	—	353° ?	
—	2 ^a " 331° ?	331° ?	343,7°	
—	3 ^a " —	—	343°	372,3°
60	1 ^a " —	—	372,3°	
—	2 ^a " —	—	372,2°	399°
70	1 ^a " —	—	397,5°	
—	2 ^a " —	—	399,5°	
—	3 ^a " —	—	400°	432,9°
84	1 ^a " —	—	432,5°	
—	2 ^a " —	—	434,9°	
—	3 ^a " —	—	431,9°	
—	4 ^a — —	—	432,5°	450°
100	—	—	450°	

Dai dati esposti nella tabella risulta come sia ben netto il principio della solidificazione, mentre non si hanno che pochi dati ed assai incerti per stabilire la fine della solidificazione. Si noti che tutti i miscugli metallici osservati, ma specialmente quelli ricchi in tellurio, hanno grandissima tendenza a presentare il fenomeno della soprafusione, che non fu possibile impedire altro che in pochissimi casi. Generalmente l'andamento del termometro era regolare durante il raffreddamento della fase liquida, e poi il termometro

risaliva di uno o due gradi, rimaneva costante per circa due minuti, e poi tornava a discendere regolarmente. È certo che la tendenza alla sopraffusione è stato un ostacolo forte alla determinazione della temperatura finale di solidificazione.

Anche seguendo il fenomeno di raffreddamento della massa fusa immergendola in un bagno costante, e scegliendo opportunamente le temperature



del bagno, non si è avuto nessun criterio sicuro per stabilire i dati della fine della solidificazione. Rappresentando graficamente i risultati, si ottiene una curva la quale concorda col primo tipo di Roozeboom (¹).

Questa curva si scosta dal tipo ideale poichè è dapprima concava verso l'asse della x , e poi convessa.

I punti di solidificazione di tutti i miscugli giacciono fra i punti di solidificazione dei due componenti. L'analisi della parte di fondo e della parte superiore dei singoli miscugli solidificati, ci dimostrò che la parte di fondo è

(¹) Zeit. für phys. Chemie, 30. 385 (1899).

più ricca in tellurio, cioè del componente che ha la più alta temperatura di fusione, mentre che la superiore è più ricca in selenio, cioè di quel componente la cui aggiunta abbassa la temperatura di solidificazione.

Perciò le mescolanze fuse di selenio e tellurio si solidificano dando luogo ad una serie continua di cristalli misti della stessa specie.

La curva di solidificazione dimostra che il selenio ed il tellurio sono isomorfi, ed i cristalli di miscela come quelli dei componenti appartengono al tipo esagonale-romboedrico. È perciò assai probabile che i minerali di Faczebaja e dell'Honduras costituiscano dei miscugli isomorfi.

Fisiologia. — *L'azione dei gaz compressi sulla vita dei microorganismi e sui fermenti* ⁽¹⁾. Nota del dott. CARLO FOÀ, presentata dal Socio A. Mosso.

Secondo le esperienze di P. Bert, v. Schrötter, A. Mosso, l'ossigeno e l'acido carbonico compressi esercitano sul protoplasma vivente un'azione perturbatrice che si esplica tanto sull'organismo intero, quanto su parti di esso isolate. Paul Bert aveva notato che sottoponendo un cane all'azione dell'ossigeno compresso a parecchie atmosfere, esso moriva in preda a forti convulsioni, per un'azione del gaz compresso sui centri nervosi, mentre tutti i fenomeni ossidativi che sarebbe stato lecito prevedere aumentati, diminuivano invece. Diminuivano infatti il consumo di ossigeno, la produzione di acido carbonico e di urea, la distruzione del glucosio del sangue e la temperatura dell'animale.

L'ossigeno compresso, secondo le esperienze di P. Bert agisce funestamente sulle uova e sugli embrioni di rana, sulle crisalidi di mosca, sulla germinazione dei semi e sui germi della putrefazione. L'ossigeno non sarebbe capace di penetrare a fondo nei tessuti o nei liquidi, perciò la sua azione è tanto più intensa quanto minore è lo spessore e quanto maggiore è la superficie del tessuto su cui agisce. Perciò sottoponendo all'azione dell'ossigeno compresso un campione di sangue messo in tubo stretto e profondo, la putrefazione è bensì impedita, ma avviene poi non appena cessi l'azione del gaz. Essa invece non ha luogo neppure quando cessi l'azione del gas, se il sangue era posto in un matraccio a fondo largo e in uno strato sottile.

Tessuti animali freschi sottoposti all'azione dell'ossigeno compresso consumano maggiori quantità di ossigeno fino a che questo non sia compresso al di là di 3 atmosfere, ma la putrefazione per queste pressioni ha luogo ancora.

Se la pressione è maggiore la putrefazione è impedita e vengono aboliti il consumo di ossigeno e la produzione di acido carbonico da parte del tes-

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Fisiologia di Torino, diretto dal prof. A. Mosso.

suto (muscoli). L'ossigeno compresso impedisce la coagulazione del latte se agisce sopra una vasta superficie, e se vien compresso a 15 atmosfere abolisce l'azione fermentativa del lievito di birra, e del *micoderma aceti*. Non ha invece alcuna azione nociva sulla diastasi, sulla pepsina, sull'invertina, sull'emulsina, sul veleno dello scorpione, sul vaccino e sulle tossine della morva e del carbonchio.

Da questa importante serie di ricerche del Bert si può trarre la conclusione che l'ossigeno compresso al disopra di 4 atmosfere ha un'azione nociva non solo sugli organismi superiori, ma anche sulla vita dei batteri, e sull'attività di alcuni fermenti, mentre la maggior parte di questi resiste all'azione dell'ossigeno compresso.

Le esperienze mie sono in massima una ripetizione di quelle di Paul Bert, ma ebbero per iscopo di indagare se anche altri gaz compressi agiscono come l'ossigeno, se non vi potessero essere artifizi tali da permettere ai microorganismi di vivere pur sotto l'azione dell'ossigeno compresso, e infine se agendo su di essi con pressioni non eccessive si potesse riuscire a paralizzare la vita del bacterio senza abolirla, così da poter meglio studiare la ragione per la quale i fermenti o le tossine da essi secreti perdono la loro attività.

Cercai di risolvere quest'ultimo problema facendo agire i vari gaz compressi sia direttamente sui microorganismi viventi, sia sul loro succo spremuto col torchio di Buchner, o sulla soluzione delle loro tossine, e queste esperienze condussero, come si vedrà, alla conclusione che anche il fermento glicolitico del lievito resiste all'azione dell'ossigeno compresso come gli altri fermenti, purchè esso sia già liberato dalla cellula del *saccaromyces* quando l'ossigeno agisce, mentre la fermentazione è abolita se l'azione dell'ossigeno compresso si esplica sulle cellule di lievito, che paralizzate nel loro ricambio non sono più capaci di elaborare il fermento.

Studiai adunque l'azione dell'ossigeno, dell'idrogeno e dell'acido carbonico compressi a 2, 3, 4 e 5 atmosfere, e come microorganismi ne scelsi alcuni (aerobii) sporigeni e privi di spore: il *bacillus subtilis*, il *saccaromyces invertens* (Bertarelli), la *sarcina aurantiaca*, il *bacillus tphi*, il *saccaromyces cerevisiae*, e

Ricercai: 1° se si sviluppassero culture in agar o in brodo, sottoposte subito dopo la semina all'azione dei vari gaz compressi;

2° se culture già sviluppate e sottoposte ai vari gaz perdessero o no la facoltà di venir trapiantate con successo;

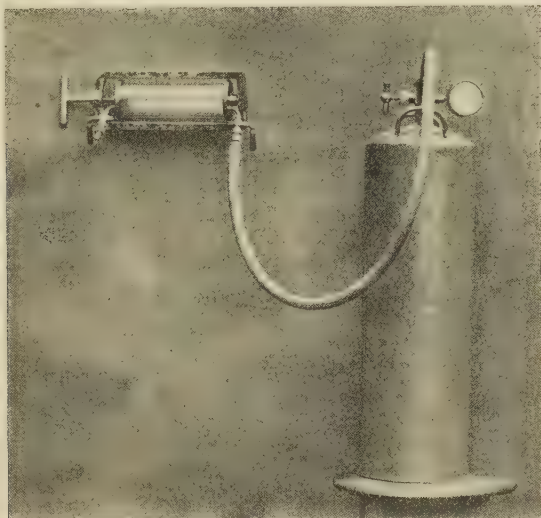
3° se culture che non si fossero sviluppate per l'azione dei gaz potessero svilupparsi poi riportate nell'aria comune;

4° se il fermento del lievito, e la tossina del tifo perdessero o no la loro attività, facendo agire i gaz sui microorganismi, oppure sui fermenti stessi già prima isolati.

Le provette o i tubi di fermentazioni venivano posti in un cilindro di

vetro a pareti spesse chiuso da un robusto telaio metallico, capace di resistere a parecchie atmosfere di pressione (fig. 1); e il gaz passava nel cilindro da un bidone che lo conteneva compresso a parecchie atmosfere.

Il cilindro di vetro, dopo che vi era stato compresso il gaz, veniva messo in una stufa D'Arsonval regolata alla temperatura costante di 38°. Per la



fermentazione glicolitica operai ad una temperatura di 28°. Riassumerò ora brevemente i

RESULTATI DELLE ESPERIENZE.

Ricerche sull'ossigeno compresso. — L'ossigeno compresso a 2 atmosfere permette lo sviluppo di tutti i microorganismi sopra ricordati, e non ha azione nociva sulle culture già sviluppate. A 3 atmosfere di pressione le culture sono meno rigogliose. A 4 atmosfere le culture non si sviluppano affatto, però si sviluppano non appena cessi l'azione dell'ossigeno e vengano riportate nell'aria a pressione atmosferica. Culture già sviluppate sottoposte ad una pressione di 4 atmosfere d'ossigeno, possono venir trapiantate con successo alla pressione atmosferica. La fermentazione del glucosio per opera del *saccharomyces cerevisiae* è impedita se la pressione agisce sovra una sospensione del microorganismo nella soluzione di glucosio; procede invece attivissima se si opera col succo cellulare spremuto con il torchio di Buchner a 300 atmosfere di pressione. La tossina del tifo sottoposta a 4 atmosfere di pressione di ossigeno uccide la cavia per iniezione entoperitoneale come la tossina di una comune coltura in brodo filtrata su candela.

Ricerche con l'idrogeno compresso. — I risultati di queste esperienze si possono riassumere in poche parole: l'idrogeno anche se compresso a 5

atmosfera non disturba affatto lo sviluppo dei microorganismi, come non diminuisce per nulla l'attività del fermento glicolitico e della tossina del tifo.

È da notare che l'idrogeno veniva compresso nel cilindro senza prima estrarre l'aria che in questo era contenuta, cosicchè i microorganismi si trovavano sempre in un'atmosfera in cui la tensione parziale dell'ossigeno non veniva diminuita.

Ricerche sull'anidride carbonica compressa. — Per brevità non ripeterò partitamente i risultati di queste esperienze. Essi non furono differenti da quelli ottenuti per l'ossigeno compresso, e l'anidride carbonica sviluppò la sua azione nociva a cominciare dalla pressione di 4 atmosfere.

Culture che non si erano sviluppate nell'acido carbonico compresso a 4 atmosfere, si sviluppano non appena sono portate nell'aria alla pressione ordinaria. La tossina del tifo non è per nulla alterata dall'acido carbonico compresso. La fermentazione alcoolica è invece completamente arrestata, sia che il gaz compresso agisca sopra le cellule di lievito, sia che essa agisca sul succo spremuto col torchio di Buchner. Vedremo come si debba interpretare questa differenza nell'azione dell'ossigeno e dell'acido carbonico. L'azione nociva dell'acido carbonico compresso non si prolunga quando è cessata l'azione diretta del gaz.

Infatti le culture dei bacteri e la fermentazione alcoolica prendono sviluppo rigoglioso non appena cessi l'azione dell'acido carbonico compresso. L'azione di questo gaz, alla pressione di 4 atmosfere, è dunque soltanto paralizzante, e questo è provato pure dal fatto che culture già sviluppate sottoposte all'azione del CO_2 compresso possono venir trapiantate con successo.

Dall'insieme di questo primo gruppo di esperienze si possono trarre le seguenti conclusioni:

L'idrogeno compresso a 4 atmosfere in presenza di ossigeno alla tensione parziale normale non esercita alcuna azione nociva sulla vita dei microorganismi, nè sulle attività dei fermenti e delle tossine. L'ossigeno e l'acido carbonico hanno invece a quella pressione un'azione paralizzante sullo sviluppo dei microorganismi. Perchè la loro azione si eserciti è necessario che la superficie su cui agiscono sia grande relativamente alla massa, perciò per tali esperienze sono più adatte le culture su agar solidificato che non quelle su brodo, a meno che il brodo sia steso in piccolo spessore sopra una vasta superficie. Anche il Bert aveva notato che l'azione nociva dell'ossigeno compresso sulla putrefazione e sulla coagulazione del latte, si esplicava tanto più intensamente quanto più vasta era la superficie su cui il gaz agiva. Nelle mie esperienze non spingevo mai la pressione al di là di 4-5 atmosfere, e questo faceva sì che la vita dei bacteri non venisse soppressa, ma soltanto paralizzata, mentre il Bert aveva trovato che ad una pressione di 15 atmosfere i microorganismi vengono uccisi. Vedemmo come l'ossigeno compresso arresti la fermentazione alcoolica soltanto se agisce sulle cellule di lievito integre,

mentre non ha azione sull'attività fermentativa del succo cellulare spremuto col torchio di Buchner, e già dicemmo che questo avviene perchè essendo paralizzato il metabolismo della cellula, essa non elabora più il fermento, sul quale invece l'ossigeno compresso non agisce direttamente.

L'acido carbonico compresso a 4 atmosfere, a differenza dell'ossigeno, arresta la fermentazione alcoolica sia che esso agisca sulle cellule di lievito, sia che esso agisca sul succo cellulare spremuto. In questo caso noi dobbiamo considerare che l'acido carbonico è uno dei prodotti della fermentazione stessa, ed è noto che i prodotti di una reazione enzimatica esercitano un'azione rallentatrice sulla reazione stessa. Così nell'equazione di equilibrio che rappresenta la fermentazione alcoolica dello zucchero:



se aumentiamo di molto la concentrazione (pressione parziale) dell'anidride carbonica, impediremo per la legge delle masse che lo zucchero si scinda. Lo stesso avverrebbe se si aumentasse di tanto la concentrazione dell'alcool, di quanto si aumenta quella dell'acido carbonico comprimendolo a 4 atmosfere.

Eccettuato dunque questo caso speciale dell'acido carbonico in rapporto con la fermentazione alcoolica, possiamo dire che l'ossigeno e l'anidride carbonica compressi a 4 atmosfere non hanno un'azione nociva sui fermenti e sulle tossine, e che possono paralizzarne l'azione nel caso soltanto che arrestino il metabolismo di quelle cellule che secernono il fermento stesso.

Recentemente il dott. Tarozzi (¹) in alcune sue interessanti ricerche sulla biologia dei batteri anaerobi, veniva alla conclusione che la condizione necessaria allo sviluppo di questi germi non è già l'assenza assoluta dell'ossigeno atmosferico nell'atmosfera in cui essi sono posti a svilupparsi, quanto lo stato di riduzione del mezzo nutrizio.

Il Tarozzi riuscì infatti a coltivare aerobicamente sui mezzi comuni batteri anaerobi, purchè nel substrato nutrizio fossero avvenuti energici processi di riduzione. Così se all'agar o al brodo della cultura era stato aggiunto un pezzetto sterile di un organo fresco, oppure del glucosio che agisce riducendo le sostanze ossidate del substrato, i batteri anaerobici vi si potevano sviluppare anche in presenza di aria. L'ossigeno atmosferico non impedisce dunque di per sè lo sviluppo dei batteri anaerobici, ma lo impedisce solo in in quanto non permette che avvengano nel substrato nutrizio quei processi di riduzione che sono necessari alla vita del bacterio e che esso da solo non

(¹) Tarozzi, *Osservazioni sulla cultura aerobica dei germi anaerobici*. Atti della R. Acc. dei Fisiocritici in Siena, XVII 1905, pag. 105; *Osservazioni sulla natura dei fenomeni che determinano la esigenza anaerobica nelle culture dei germi anaerobici*, loc. cit., pag. 225.

è capace di produrre. Nè è a credere che la sostanza riducente aggiunta al mezzo nutrizio consumi l'ossigeno atmosferico impedendogli così di danneggiare il microorganismo anaerobio; infatti, la semplice aggiunta di glucosio all'agar o al brodo pur esercitando un forte potere riduttore che si manifesta con la decolorazione del bleu di metilene, non basta a permettere lo sviluppo del bacterio. Occorre sterilizzare il brodo glucosato a due atmosfere di pressione di vapore, perchè la riduzione operata dal glucosio sul mezzo nutrizio sia tale da permettere lo sviluppo degli anaerobi. Col tempo questi brodi glucosati e ridotti divengono essi pure inadatti allo sviluppo dei batteri anaerobi perchè lentamente si riossidano le sostanze che erano state ridotte. G. Grixonì (¹) confermò in massima, le interessanti ricerche del Tarozzi. Questi trovò che il mezzo più adatto allo sviluppo aerobico degli anaerobi era quello costituito da un brodo di recente preparato con l'aggiunta di 6 gocce di carbonato sodico al 10 % ogni 5 ccm. di brodo, e di glucosio nelle proporzioni del 2 %. Un tal brodo deve essere sterilizzato nel vapor d'acqua a due atmosfere.

Pensando che i batteri anaerobici si trovassero, rispetto all'ossigeno alla pressione atmosferica, presso a poco nelle stesse condizioni degli aerobici rispetto all'ossigeno compresso, volli ricercare se non fosse possibile lo sviluppo di batteri aerobici nell'ossigeno compresso quando il substrato fosse stato energicamente ridotto col metodo di Tarozzi.

Questa previsione fu completamente confermata dall'esperienza. In tubi di brodo alcalinizzato, glucosato e ridotto è infatti possibile un rigoglioso sviluppo dei microorganismi più sopra ricordati, anche sotto l'azione dell'ossigeno compresso a 4-5 atmosfere. Soltanto debbo notare per quel che riguarda la *sarcina aurantiaca*, che essa pur sviluppandosi rigogliosamente perdeva il suo colore aranciato e diveniva di un giallo chiarissimo. Lo sviluppo di colture così eseguite e sottoposte all'azione dell'acido carbonico compresso riuscì invece negativa come quelle eseguite sui mezzi nutritivi consueti.

Dobbiamo dunque ammettere che l'acido carbonico compresso agisca danneggiando direttamente le cellule microbiche come agisce funestamente sulle funzioni del protoplasma in generale, mentre invece l'ossigeno se ha esso pure un'azione dannosa sull'organismo degli animali superiori e sullo sviluppo delle larve di alcuni animali inferiori, non agisce direttamente sulla vita del bacterio se non in quanto gli modifica il mezzo nutrizio. Se questo viene convenientemente ridotto, il bacterio non soffre punto l'azione dell'ossigeno compresso.

(¹) G. Grixonì, *Sulla biologia degli anaerobi*. Giorn. Med. R. Esercito. Luglio 1905.

Biologia. — *Sulla produzione di cumarine fermentative nello sviluppo di taluni ifomiceti* ⁽¹⁾. Nota preliminare di B. GOSIO, presentata dal Socio R. PIROTTA.

In uno studio sulla biologia dei penicilli verdi ⁽²⁾ ho già dimostrato che questi ifomiceti sono capaci di trasformare le *catene aperte* degli idrati di carbonio in *catene chiuse*, con formazione di prodotti fenolici più o meno complessi. Di questi prodotti potei isolarne e purificarne uno, che, alla combustione, dimostrò corrispondere alla formula grezza $C^9H^{10}O^3$. Esso è soprattutto caratteristico per la marcattissima tinta bleu, che fornisce al saggio del cloruro ferrico. Tale tinta man mano si modifica in contatto dell'ossigeno atmosferico e finisce con degenerare in macchie verdi-giallastre, che ripristinano il colore primitivo per un trattamento alcoolico. Tinte rosso-violacee permanenti possono invece ottenersi quando si faccia assorbire il composto ferrico dalla porcellana porosa. Degna di nota è altresì la formazione di una fluorescina al saggio della resorcina, H^2SO^4 e potassa.

Estendendo le ricerche a molte altre muffe e basandomi anche sulla pura reazione del percloruro, potei convincermi, che la proprietà di trasformare la serie grassa in serie aromatica è abbastanza diffusa, fino a costituire quasi una regola del ricambio ifomicetico: infatti non solo vi rispondono i penicilli, ma anche gli aspergilli.

L'Asperg. glaucus, il *novus*, il *flavescens*, il *varians* ed altri vi obbediscono in maggiore o minor grado. Un fenomeno però, che mi sembra ricolmo d'interesse scientifico è quello della progressiva complessità della molecola aromatica, quale può avverarsi per singole specie o varietà di muffe, come anche per alcune fasi vegetative di una stessa muffa.

O che si tratti di condensazioni molecolari, o di nuovi assetti, o di introduzione di nuovi gruppi, il fatto è, che, seguendo sistematicamente lo sviluppo colturale, si hanno le prove di nuovi indirizzi fermentativi, in cui l'OH fenolico man mano si modifica nella sua posizione e non di rado perde financo la proprietà di reagire col sale ferrico. Nè ciò sta sempre e solo in rapporto colla neutralizzazione degli acidi fenolici mercè ammoniache fermentative, per cui i solventi (etere, cloroformio) non riescono ad estrarre i prodotti salini: infatti la reazione spesso manca, ancorchè si esaurisca il liquido colturale in presenza di acidi fissi.

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio batteriologico della Sanità pubblica.

⁽²⁾ Rivista d'Igiene e Sanità pubblica, anno VII, n. 21 e 22.

Studiando i caratteri fisici dei terreni di cultura, e soprattutto fissandomi sulle sue modifiche di colorito in rapporto al progresso dell'alcalinità, potei recuperare dati molto importanti circa la natura delle sostanze che vengono a costituirsi lungo il processo fermentativo. Nelle ricerche mi servii in generale del liquido Raulin: saggi acidimetrici ripetuti anche a brevi intervalli dimostrano che, coll'avanzare dello sviluppo, i vari ifomiceti riescono non soltanto a neutralizzare tutta l'acidità fissa, ma talora, come già descrissi pel *penicillium glaucum*, si arriva ad un forte tasso d'alcali libero. Si è precisamente in coincidenza del predominio dell'alcali, che intervengono le più profonde modifiche di colore, sia nella superficie inferiore (asporigena) del micelio, sia nel substrato nutrizio, che esso ricopre. Le tinte che fin'ora potei constatare variano dal viola al rosso ciliegio, dal verde al bleu sporco fino al brunastro: in varî casi osservai anche una decisa fluorescenza, come in molte culture di penicillo glauco e di aspergillo glauco. L'etere asporta ben poco di simili pigmenti neoprodotti, e ad ogni modo con un po' d'acqua di lavaggio lo si spoglia d'ogni traccia eventuale, che vi fosse passata.

Se si tratta il liquido con un acido qualsiasi (*anche coll'acido carbonico*) il colore tipico scompare o si modifica a fondo; in generale si ha il passaggio al giallo carico. L'etere allora asporta del tutto il nuovo pigmento ottenuto e lo si può poi recuperare, evaporando il solvente, in notevole copia, sotto forma di una resina odorosa che aderisce alle pareti della capsula. Se l'estrazione eteresa vien fatta previa aggiunta d'un acido fisso (ac. solforico o meglio fosforico) e si ha poi cura di lavare, occorrendo, l'etere con acqua, si può senz'altro saggiare il residuo col sale ferrico; per solito non manca mai la reazione fenolica: essa però diversifica assai d'intensità e di carattere a seconda delle singole fasi dello sviluppo parassitario, a seconda della specie e varietà dell'ifomiceta, su cui cade la prova. Ma ciò che più interessa concerne la parte resinosa giallo brunastra, che aderisce alle pareti della capsula. Siccome questa massa è insolubile nell'acqua, così anche se si fosse già fatto il saggio del percloruro, la si può liberare del tutto dai reattivi e da sostanze eterogenee, a mezzo di un lavaggio all'acqua, in cui non si riesce neppure ad emulsionarla, se non con grave difficoltà.

A contatto degli alcali (soda, potassa, ammoniaca) detta resina si colora intensissimamente col tono del liquido di partenza. Le più caratteristiche sono le reazioni rosse porporine; potei ottenerle colla massima evidenza lavorando sulle culture dell'*Aspergillus glaucus*, di alcune varietà di *Asp. varians* e fin'ora in minor grado con quelle dell'*Asp. fumigatus* (1).

Anche di fronte ad un forte eccesso di alcali, il vivace colorito rosso non scompare nè si modifica: si distrugge però con estrema rapidità, acidificando

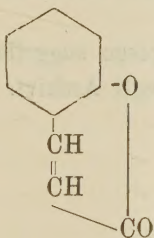
(1) Gli estratti di queste muffe, come anche dell'*Asp. novus* reagiscono tossici sugli animali comuni d'esperienza.

con un acido qualsiasi. Fatto assai notevole è, come già sopra accennai a proposito del liquido colturale, che si fa scomparire del tutto la tinta a mezzo del gas carbonico. Scacciando il CO^2 col calore, si ripristina la colorazione.

Tutto questo insieme di reazioni e soprattutto il comportamento caratteristico di fronte all'anidride carbonica, dimostra con ogni verosomiglianza la presenza di *cumarine fermentative*. Queste cumarine si producono nel metabolismo del ricambio a spese degli idrati di carbonio; e quando per la simultanea azione sull'azoto albuminoide (mais) o su quello ammoniacale (liquido Raulin) il fungo riesce a costituire prodotti basici, allora le cumarine si fissano, per dar luogo alle caratteristiche tinte sopra menzionate.

Questa interpretazione è doppiamente sostenibile, inquantochè dalle culture di penicillo verde riuscii ad isolare *in presenza di carbonato sodico* una sostanza, che resa pura per cristallizzazione frazionata, mostrò, almeno nella sua composizione grezza e nei saggi preliminari, di corrispondere ad un prodotto cumarico.

Queste cumarine, a quanto si può dedurre seguendo il progresso della fermentazione e paragonando i reperti ottenibili dal micelio e dal suo terreno di coltura, devono essere multiple; e ritengo, che il loro studio analitico accurato condurrà a spiegare l'intima natura della tossicità delle varie muffe e le modifiche, a cui tale tossicità può andar soggetta anche per singole specie. Abbiassi infatti il più semplice schema rappresentativo della cumarina:



È evidente, che lungo una fermentazione così complessa, come è quella ifomicetica, così variabile in rapporto ad infinite circostanze non tutte apprezzabili, le valenze libere dell'esagono possono saturarsi coi più diversi gruppi e questi a lor volta si possono sostituire o modificare. Di qui la mutevole tossicità molecolare. Sovratutto poi mi interessa porre in rilievo la tendenza della molecola cumarinica a combinazioni glucosidiche: ciò avvalorà la tesi da me sostenuta in altre Note ⁽¹⁾.

Con siffatti studi si collegano interessi anche d'indole pratica: ad es., fra i vari saggi consigliabili per la diagnosi delle alterazioni parassitarie del mais

(¹) Rivista pellagologica italiana. Anno 1903, n. 3; 1906, n. 1.

può talora tornar utile questo delle cumarine: esso vale senza dubbio per parecchi fra i più comuni ifomiceti che infestano il mais ed è semplicissimo: basta esaurire con etere il mais acido per acidi fissi e trattare il residuo eterico con un alcali. Così pure, se veramente è da accettarsi il concetto etiologico che dà alla pellagra il carattere di un'intossicazione sostenuta dai suddetti ifomiceti, i liquidi fisiologici dei pellagrosi è verosimile ne contengano i vari prodotti del ricambio materiale: ed allora è ovvio contare su una reazione colorata molto sensibile, che può condurre ad una diagnosi sollecita e forse precoce della malattia, ciò che ha tanta importanza per il suo trattamento.

Nel duplice indirizzo scientifico e pratico io sto da tempo preparando il necessario materiale d'indagine e, coll'eventuale aiuto degli analisti, spero potrà dilucidarsi questo importante capitolo di chimica biologica.

Fisiologia. — *Effetti delle iniezioni di succo d'ipofisi sull'accrescimento somatico.* Nota del dott. UGO CERLETTI, presentata dal Socio L. LUCIANI.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

CORRISPONDENZA

Pervenne all'Accademia un piego suggellato, trasmesso dal sig. ANDREA TERENCEIO per esser conservato negli Archivi.

V. C.
